This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

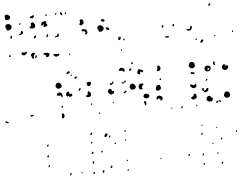
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906865 2



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

JAHRGANG 1843.

ERSTER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

LEIPZIG 1843.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

O. D. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

ACHT UND ZWANZIGSTER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BERTELS, CHODNEW, DÖBEREINER, ELSNER, HERMANN, JORDAN, KEMP, MOBERG, NASSE, STEIN, REINSCH, SUCKOW, VENTZKE, VOGEL jun.

LEIPZIG 1843.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt des acht und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber den süssen Stoff aus der Süssholzwurzel (Glycyrrhicin). Von A. Vogel jun. 1
II. Chemische Untersuchung des Guano. Von C. Bertels. . 5
III. Ueber ein neues Verfahren, reducirten Indigo darzustellen. 16
Nachschrift. 18
IV. Ueber Arseniksäure - Brechweinstein, Harnstoff und Allantoïn. Von Pelouze. 18
V. Ueber das Pepsin, das wahrscheinliche Princip der Verdauung. Von Vogel jun. 28
VI. Untersuchungen über die chemische Classification der organischen Substanzen. Von Ch. Gerhardt. (Fortsetzung.) 34
Experimenteller Theil.
V. Zusammensetzung des Baldrianöles; Baldrianreihe; Campherreihe 34
Valerol. 36
Borneen. 39
Borneol. 45
Laurineencampher. 48
VI. Zusammensetzung des Esdragonöles; Identität der Dragonreihe und der Anisreihe. 51
VII. Vorkommen der Modersubstanzen in Pflanzensäften. Von Hermann. 53
VIII. Ueber Infusorien. 54
IX. Ueber die Ausdehnung der Luft bei höheren Temperaturen. Von Magnus. 60
X. Literarische Nachweisungen. 63
Literatur. 64

Zweites Heft.

XI. Untersuchungen über die chemische Classification der organischen Substanzen. Von Ch. Gerhardt. (Schluss.) . 65
Experimenteller Theil.
VII. Zersetzungsproducte der organischen Alkalien, des Chinin, Cinchonin, Strychnin, Piperin, Codeïn. 65

Seite

Chinin 67
Platinchlorid-Chinin 68
Cinchonin 71
Strychnin 72
Chlorwasserstoffsaures Strychnin 74
Platinchlorid-Strychnin 75
Chinoleïn 76
Platinchlorid-Chinoleïn 78
Piperin 81
Codeïn 82

VIII. Zusammensetzung des Salicins. Verhältnisse, welche zwischen der Salicylreihe und der Phenreihe, so wie der Indigoreihe bestehen 84
Salicin 85
Salicylsäure 87
Trockne Destillation des salicylsauren Ammoniaks . 90
Phenol 91
Nitrosalicylsäure 95
Bromosalicylsäure 97
Saliretin 98
Schlüsse 99

XII. Ueber die verschiedenen Zuckerarten und verwandte Verbindungen, in Beziehung auf ihr optisches Verhalten und dessen praktische Anwendung. Von K. Ventzke . 101

XIII. Thermochemische Untersuchungen. Von A. Chodnew. 116

XIV. Ueber die Ursache der allmähligen Trübung achromatischer Objectivgläser. Von G. Suckow 124

XV. Ueber die mit Chromsäure construirten galvanischen Ketten. Von Poggendorff 126

XVI. Literarische Nachweisungen 128

Literatur . . . . . —

Drittes Heft.

XVII. Ueber das Krystallsystem des Zuckers und der Weinsteinsäure. Von E. Wolff 129

XVIII. Ueber das Blut der Hausthiere. Von H. Nasse . . 146

XIX. Elementar-analytische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Galle. Von G. Kemp 154

XX. Micra chemica. Von J. W. Döbereiner 165

XXI. Eine neue Construction der Röhre der Waschflasche. Von Ad. Moberg 16

XXII. Darstellung des Sauerstoffgases aus saurem chromsaurem Kali 171

XXIII. Ueber die Einwirkung des galvanischen Stromes auf den in der Kette vorhandenen rein chemischen Process. Von Poggendorff 173

XXIV. Bericht über die Entwickelung der Galvanoplastik. Von M. H. Jacobi 176

XXV. Bericht über die galvanische Vergoldung. Von M. H. Jacobi. 183

XXVI. Neue Methode, pulverförmige Körper mit Auflösungsmitteln zu behandeln. Von N. Nordenskiöld . . . 191

Viertes Heft.

Seite

XXVII. Ueber die Darstellung von krystallisirtem Indigblau auf nassem Wege. Von J. Fritzsche. 193

XXVIII. Vorläufige Notiz über einige neue Körper aus der Indigoreihe. Von J. Fritzsche. 198

XXIX. Ueber das Bromanilold. Von J. Fritzsche. . . 204

XXX. Ueber eine vorzügliche Sorte Guano. Von J. Fritzsche. 210

XXXI. Ueber die Einwirkung des Kali's auf das Kupferoxyd, das Kupferoxydul, das Eisenoxyd und das Silber. Von A. Chodnew. 217

XXXII. Ueber die Einwirkung des Schwefels auf das Kupferoxyd in der Hitze. Von Max Jordan. 223

XXXIII. Wirkungen des Lichtes. 225

XXXIV. Ueber die Stannate. 230

XXXV. Mineralanalysen. 232

XXXVI. Ueber die Fettbildung im Thierkörper. Von J. Liebig. 235

XXXVII. Gesetz über die Zusammensetzung der fetten Säuren. Von Dumas. 248

XXXVIII. Ueber die Lithofellinsäure. 250

XXXIX. Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds. . . . 250

XL. Neuer Oelmesser, begutachtet von der dazu gewählten Commission, aus den Herren J. Girardin, Pèrson und Preusser bestehend. 251

Literatur. 254

Fünftes Heft.

XLI. Untersuchungen über das Cumarin oder das Tonkastearopten. Von M. Z. Delalande. 257

XLII. Praktische Untersuchungen über die elektro-chemische (galvanische) Vergoldung und Versilberung. Von Dr. C. Elsner.

1. Die Vergoldung. 265

2. Die Versilberung. 289

XLIII. Ueber einen chlorhaltigen Lithionglimmer. Von W. Stein. 295

XLIV. Ueber Reiset's Bemerkungen zu der neuen Methode der Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen, so wie über den Antheil des Stickstoffes der Atmosphäre an vorgeblichen Ammoniakbildungen. Von Heinrich Will. 300

XLV. Ueber den Arsenic-Siderit. Von Dufresnoy. . . 315

XLVI. Vorläufige Notizen über Kyanol und Pseuderythrin. . 316

XLVII. Ueber Inulin. . . . . —

XLVIII. Wirkung starken Feuers auf verschiedene Mineralien. 317

XLIX. Literarische Nachweisungen. 318

Literatur. 319

Sechstes Heft.

L. Thermochemische Untersuchungen. Von A. Chodnew. . 321

LI. Ueber die Chinovasäure. 327

LII. Ueber das Campherbromür. Von A. Laurent. . . 333

Seite
LIII. Untersuchungen über den Indigo. Von A. Laurent. . 337
LIV. Ueber die unterchlorige Säure, und einige Beobachtungen über die Körper im amorphen und krystallisirten Zustande. Von J. Pelouze. 351
LV. Bemerkungen zu den Beobachtungen des Hrn. Pelouze über die Eigenschaften der Körper im amorphen und krystallinischen Zustande. Von Gay-Lussac. 362
LVI. Ueber einige neue chromsaure Salze. Von H. Reinsch. 371
LVII. Ueber die Metallsäuren. Von Frémy. (3. Abhandlung.) 374
LVIII. Analyse eines fossilen Harzes aus der Gegend von Bucaramangà (im südlichen Amerika). Von Boussingault. 380

Nachricht von der Stiftung eines „Deutschen Vereins für Heilwissenschaft.“ 381

Siebentes und achtes Heft.

LIX. Ueber die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure. Von H. Reinsch. 386
LX. Ueber die Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Säuren. Von H. Reinsch. 391
LXI. Ueber die neutralen stickstoffhaltigen Substanzen der organisirten Körper. Von Dumas und Cahours. . . . 398
LXII. Ueber einige Producte der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf das Aethal. Von De la Provostaye und P. Desains. 455
LXIII. Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels. Von Langlois. 461
LXIV. Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung von Langlois. Von J. Pelouze. 469
LXV. Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels. Von M. J. Fordos und A. Gélis. 471
LXVI. Ueber einen Zinkspath von Nertschinsk. Von F. v. Kobell. 480
LXVII. Ueber einen Meerschaum von Theben in Griechenland.
LXVIII. Ueber die Krystallisation des Ammoniakbrechweinsteines. Von F. v. Kobell. 483
LXIX. Ueber das weinsteinsaure Antimonoxyd-Ammoniak (Ammoniak-Brechweinstein). Von Dr. Buchner jun. . . 485
LXX. *Voltait* und *Periklas*, zwei neue Mineralien. . . 486
LXXI. Krystallographische Beobachtungen. Von F. v. Kobell. 489
LXXII. Ueber ein neues Zinksalz. Von F. v. Kobell. . . 493
LXXIII. Gediegenes Gold vom Ural. 494
LXXIV. Ueber eine neue Cyansäure-Verbindung. Von F. Wöhler. 496
LXXV. Merkwürdige chemische Metarmorphose des Glycerins. Von J. W. Döbereiner. 498
LXXVI. Ueber Galvanographie. Von F. v. Kobell. . . 500
Nachschrift. 503
Literatur. 504

I.

Ueber den süssen Stoff aus der Süssholzwurzel (Glycyrrhizin).

Von

Dr. A. VOGEL jun. in München.

(Vorgetragen bei der 20. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Mainz.)

Der süsse Stoff aus der Süssholzwurzel (*Glycyrrhiza glabra* und *echinata*), welcher einen der Bestandtheile des im Handel sehr verbreiteten Lakriz ausmacht, gehört bekanntlich zu dem Genus der Zuckerarten, welche einer Weingährung nicht fähig sind. Derselbe ist schon häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, weshalb auch sein Verhalten zu Säuren und Basen grösstentheils dargethan ist. Doch war es bisher nicht gelungen, das Glycium oder Glycyrrhizin isolirt aus seinen Verbindungen und vollkommen chemisch rein darzustellen. Ich habe mich deshalb bemüht, in den folgenden Versuchen das Glycyrrhizin rein zu erhalten und namentlich dessen Elementarconstitution zu bestimmen.

Man bereitete das Glycyrrhizin bisher gewöhnlich auf die Art, dass man den concentrirten, heiss bereiteten Auszug der Süssholzwurzel mit Schwefelsäure versetzte, so lange sich noch ein gelblich-weisser Niederschlag bildet. Dieser besteht aus einer Verbindung von Glycyrrhizin mit Schwefelsäure und Eiweiss. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt, und nachdem er stark

getrocknet, mit kochendem Alkohol behandelt. Dieser löst das schwefelsaure Glycyrrhizin auf und lässt das Eiweiss ungelöst zurück. Die saure alkoholische Lösung wird vorsichtig mit kohlensaurem Kali versetzt, bis sie neutral ist. Das schwefelsaure Kali, welches sich ausscheidet, wird durch Filtration getrennt und aus der weingeistigen Lösung das Glycyrrhizin durch Abdampfen erhalten.

Es ist natürlich nicht möglich, den Süssholzzucker nach der eben angeführten Methode absolut frei von Alkali zu bekommen, weil dieses in Alkohol nicht ganz unauflöslich ist. Lässt man aber eine geringe Portion der sauren Verbindung in der Auflösung unzersetzt, so erhält man nach dem Abdampfen ein Gemenge von reinem Glycyrrhizin mit schwefelsaurem Glycyrrhizin, welches deshalb zu einer Elementaranalyse nicht verwandt werden kann. Das auf diese Art dargestellte Glycyrrhizin hinterlässt beim Verbrennen stets eine geringe Quantität Asche, und mehrere damit vorgenommene Analysen gaben so wenig übereinstimmende Resultate, dass dadurch die Unreinheit des Körpers hinlänglich beurkundet wurde.

Es war daher nothwendig, eine andere Methode aufzusuchen, um zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen. Da der Süssholzzucker mit den meisten Metallsalzen, wie z. B. salpetersaurem Kupferoxyd, neutralem essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür etc., Niederschläge bildet, welche wirkliche Verbindungen des Zuckers mit den Oxyden sind, so versuchte ich, das Glycyrrhizin aus einer metallischen Verbindung rein abzuscheiden. Ich bediente mich dazu der Bleiverbindung. Einer Auflösung von Süssholzzucker, der auf die gewöhnliche Art, nämlich durch Infundiren der gestossenen Süssholzwurzel mit kochendem Wasser bereitet worden, wurde eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd tropfenweise zugegossen, mit der Vorsicht, dass das Salz nicht neutral ward. Der sich bildende gelblich-weisse voluminöse Niederschlag wurde wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Der Zucker hält das Blei mechanisch zurück, so dass der schwarze Niederschlag von Schwefelblei auch nach längerer Zeit sich nicht absetzt und die Flüssigkeit nicht klar abfiltrirt werden kann. Diesen Umstand führt schon Berzelius als Hinderniss an gegen

diese sonst sicherste Art, den Süssholzzucker vollkommen frei von Säuren und Basis darzustellen*). Ich habe gefunden, dass dieser Nachtheil durch Erwärmen gänzlich aufgehoben werden kann. Kocht man nämlich die durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte Bleiverbindung des Glycyrrhizins mehrmals auf, so entsteht eine vollständige Trennung des Schwefelbleies vom Zucker und die Flüssigkeit kann nun ganz klar abfiltrirt werden. Dieselbe wird vorsichtig bis zur Trockne abgeraucht und der Rückstand mehrmals in absolutem Alkohol wieder aufgelöst. Nach dem Verdampfen des Weingeistes bleibt das Glycyrrhizin in hellgelben Stücken zurück. Auf diese Art dargestellt, ist das Glycyrrhizin frei von Basen und Säuren. In geringer Menge auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit stark russender Flamme, ohne Asche zurückzulassen. Der in der wässrigen Lösung des Glycyrrhizins durch Chlorbaryum entstehende Niederschlag ist eine Verbindung des Zuckers mit Baryt und löst sich in reiner Salzsäure vollständig wieder auf. Das Glycyrrhizin ist demnach in diesem Zustande als frei von Schwefelsäure zu betrachten.

Das Glycyrrhizin ist in kochendem Wasser weit leichter als in kaltem löslich. In Alkohol löst es sich schnell und in grosser Menge. Bei +200° C. schmilzt es zu einer dunkelbraunen durchsichtigen Masse. Es ist vollkommen unkrystallisirbar; auch unter bedeutender Vergrösserung betrachtet, zeigt sich keine Spur von Krystallisation.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab für das *Glycyrrhizin* folgende Zusammensetzung:

I. 0,422 Gr. von bei +100° C. getrocknetem *Glycyrrhizin* gaben 0,289 Wasser = 7,621 Wasserstoff, und 0,958 Kohlensäure = 62,801 Kohlenstoff.

II. 0,603 gaben 0,414 Wasser = 7,638 Wasserstoff, und 1,359 Kohlensäure = 62,322 Kohlenstoff.

III. 0,561 gaben 0,387 Wasser = 7,667 Wasserstoff, und 1,267 Kohlensäure = 62,499 Kohlenstoff.

Das Glycyrrhizin besteht hiernach in 100 Th. aus:

*) Berzelius's Lehrbuch der Chemie. B. VI. S. 445.

	I.	II.	III.
C =	62,801	62,322	62,449
H =	7,621	7,638	7,667
O =	29,578	30,040	29,884
	100,000	100,000	100,000.

Im Mittel berechnet, geben diese 3 Analysen folgendes Resultat:

C =	62,524
H =	7,642
O =	29,834
	100,000.

Das Atomgewicht des Glycyrrhizins wurde aus der Verbindung desselben mit Bleioxyd bestimmt. Um eine Verbindung des reinen Glycyrrhizins mit Blei zu erhalten, versetzte ich eine Auflösung von reinem Glycyrrhizin mit neutraler Bleizuckerauflösung. Der daraus entstehende Niederschlag bestand in 100 Th. aus 58,411 Zucker und 41,589 Bleioxyd, woraus sich für das Atomgewicht die Zahl 1958 ergiebt.

Die Zusammensetzung des Glycyrrhizins wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_{16}H_{24}O_6.$$

Diese Formel stimmt am besten mit der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung überein.

Schwefelsaures Glycyrrhizin. Nachdem die Constitution des reinen Glycyrrhizins, in soweit ich eben angegeben, bestimmt war, unterwarf ich das schwefelsaure Glycyrrhizin einer nähern Prüfung. Um mir diese Verbindung rein zu verschaffen, löste ich reines Glycyrrhizin in Wasser auf und versetzte die Lösung mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in ein feines Leintuch eingebunden und in Wasser so lange malexirt, bis derselbe nicht mehr sauer reagirte. Dieses Auswaschen geschieht freilich mit Verlust, da das schwefelsaure Glycyrrhizin auch in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Der Niederschlag wird hierauf stark getrocknet und in kochendem absolutem Alkohol gelöst. Nach der Verdampfung der

alkoholischen Auflösung bleibt das schwefelsaure Glycyrrhizin als ein dunkelbrauner durchsichtiger Körper zurück. In kochendem Wasser ist es nach längerem Kochen löslich; die Auflösung ist vollkommen neutral.

Um die Menge der Schwefelsäure in diesem Salze zu bestimmen, löste ich eine durch das Gewicht bestimmte Quantität schwefelsauren Glycyrrhizins in Wasser auf und versetzte die klare Auflösung mit Chlorbaryumlösung, bis kein weisser Niederschlag mehr entstand. Da das Glycyrrhizin mit Baryt eine Verbindung eingeht, so wurde hierauf der Niederschlag mit reiner Salzsäure in der Wärme behandelt, welche die Glycyrrhizin-Verbindung mit Baryt auflöst und den gebildeten schwefelsauren Baryt zurücklässt. Dieser wurde nun abfiltrirt, getrocknet, gewogen und der Gehalt an Schwefelsäure daraus berechnet. Es fand sich, dass das schwefelsaure Glycyrrhizin in 100 Th. aus 7,34 Schwefelsäure und 92,66 Glycyrrhizin besteht.

II.

Chemische Untersuchung des Guano.

Von

C. BERTELS in Regenwalde.

England ist vermöge seines ausgebreiteten Verkehrs zu Wasser und zu Lande derjenige Staat, welcher sich am leichtesten aus der Nähe und Ferne, sei es auch mit bedeutenden Kosten und Mühen verknüpft, ausgezeichnete Mittel zur Beförderung der Industrie und des Ackerbaues verschaffen kann. So hat England jährlich bedeutende Summen zum Ankauf von Knochen nach Deutschland gesendet, um seinen Cultur-Flächen durch ein kräftiges Düngungsmaterial das zu ersetzen, was ihnen vielleicht schon seit mehreren Jahrhunderten durch einen zu starken Getreide- (besonders Weizen-) Bau entzogen wurde.

Da in Folge der vielen in Deutschland errichteten Runkelrüben-Zuckerfabriken, deren Bedarf an Knochen zur Entfärbung sehr bedeutend ist, der Preis derselben sehr stieg, stellte sich

das Bedürfniss eines andern wohlfeilen Düngungsmaterials heraus, und es kam ein englischer Schiffer auf die glückliche Idee, wegen Mangels an Rückfracht eine Ladung des bei den Peruanern zur Düngung sehr geschätzten und in ungeheuren Massen vorhandenen Guano nach England mitzunehmen.

Die mit dem Guano angestellten chemischen Versuche zeigen, dass wir bis jetzt noch kein einziges Düngungsmittel kennen, welches in einem so kleinen Volumen eine so grosse Menge von allen Pflanzennahrungstheilen enthielte.

Das Guanopulver, welches ich einer chemischen Untersuchung unterwarf, bekam ich durch die Gefälligkeit des Herrn Oekonomie-Commissions-Raths Sprengel, der davon zwei Proben, eine blassgelbe und eine rothbraune, von Liverpool zugeschickt erhalten hatte.

Um ein völlig gleiches Material verwenden zu können, schüttete ich meinen ganzen Vorrath, etwa ¼ Pfd. betragend, in eine Reibschale, rührte die Masse darin gut durch einander und benutzte dieselbe nun zu den verschiedenen Operationen. Nach Winterfeld giebt es drei Arten des Guano, weissen, gelben und rothen; ich untersuchte den letztern, und dieser hatte folgende Eigenschaften. Das Guanopulver besitzt eine dunkel-braunrothe Farbe, einige darunter befindliche, noch nicht ganz zerfallene grössere Stücke zeigten inwendig noch eine weissgraue Farbe und ein blättriges Gefüge. Unter dem Pulver befanden sich weder Federn noch sonstige vegetabilische Reste, wie ich diese in grosser Menge in dem gelben Guanopulver gesehen habe. Das Pulver hatte einen eigenthümlich stechenden, urinösen, aber doch bei weitem nicht so starken Geruch als der gelbe Guano. Auf nasses rothes Lakmuspapier gebracht, reagirte es stark ammoniakalisch, indem die Reaction grösstentheils an der Luft wieder verschwand. Das trockne Pulver gab eine Menge Ammoniakgas aus, welches sich sehr leicht nachweisen liess. Ich schüttete nämlich etwas auf eine Untertasse, stellte einen Glastrichter darüber und hing in die Oeffnung desselben einen Streifen nasses rothes Lakmuspapier, welches schon nach einigen Minuten völlig wieder blau wurde. Auch brachte ein darüber gehaltenes, mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen eine beträchtliche Menge weisser Dämpfe hervor.

Wenn 10 Gr. Guanopulver mit etwa 40 — 50 Gr. Wasser übergossen wurden, kühlte sich dieses Gemisch um 5° R. ab. Die Auflösung in kaltem Wasser reagirte stark ammoniakalisch, sie war fast wasserhell, dagegen die mit heissem, schwach gelb gefärbt.

Da ich mich durch die vorhergegangene qualitative Analyse belehrt hatte, welche Körper in diesem Guanopulver vorkommen, so werde ich gleich zur quantitativen Bestimmung der darin befindlichen Körper übergehen.

Ich habe schon früher erwähnt, dass ich mir durch sorgfältiges Zusammenmischen ein unter sich gleiches Material verschafft hatte, deshalb konnte ich unbeschadet der Genauigkeit zur Abscheidung der meisten Körper neue Portionen in Untersuchung nehmen.

Bestimmung des Kochsalzes, des schwefelsauren Kali's und Natrons.

Zur Bestimmung dieser Körper wog ich 5,0 Gr. des Pulvers ab, glühte sie im Platintiegel und erhielt darnach 2,110 einer weissen porösen Asche. Beim Erhitzen rochen die Dämpfe eigenthümlich; stärker erhitzt, nahmen sie den Geruch an, wie wenn glühendes Eisen in Wasser abgelöscht wird. Mit Wasser ausgezogen, reagirte die Auflösung schwach alkalisch; sie wurde in 4 gleiche Theile getheilt und daraus bestimmt:

a) die Menge Schwefelsäure durch Barytauflösung und davon 0,093 Mgr. gefunden;

b) die Menge Chlor im Kochsalze durch Silberauflösung und davon 0,143 Mgr. gefunden;

c) die Menge Kali durch Platinauflösung und davon 0,153 Mgr. gefunden;

d) diente als Reserve.

Berechnen wir aus dem schwefelsauren Baryt die Menge Schwefelsäure (2,529) und geben zuerst dem Kali 2,325 seinen entsprechenden Antheil 1,902, so erhalten wir 4,227 schwefelsaures Kali, und es bleibt uns nun noch ein Ueberschuss von 0,627 Mgr. Schwefelsäure. Da ich nun in dem Reserveviertel nur Spuren von Kalkerde und gar keine Talkerde gefunden habe, so muss obige Menge Schwefelsäure mit Natron verbunden darin vorkommen. Es werden die 0,627 Mgr. Schwefelsäure 0,492 Mgr.

Natron gebrauchen und damit 1,119 wasserfreies schwefelsaures Natron bilden, aber nicht als solches, sondern als wasserhaltiges darin enthalten sein. Wir haben von diesem Wasserauszuge nun noch das Viertel zu betrachten, welches zur Bestimmung des Kochsalzes gedient hat. Ich fand darin 0,143 Mgr. scharf getrocknetes Chlorsilber, oder in 100: 11,440. Nehmen wir an, dass 100 Chlorsilber aus 25 p. C. Chlor und 75 Silber bestehen, so würden die 11,440; 2,860 Chlor enthalten und diese 1,879 Natrium zu Kochsalz gebrauchen = 4,739.

Bei einer andern Gelegenheit, wo ich zuerst die Menge Salmiak durch Ausziehen mit Alkohol entfernte und dann erst den in Alkohol ungelöst gebliebenen Rückstand glühte, darauf mit Wasser auszog und diesen Auszug mit den 21 Mgr. betragenden Salzen vermischte, die ich nach Zerstörung des Salmiaks durch Feuer erhielt, und nun aus dieser ganzen Flüssigkeit das vorhandene Kochsalz, wie oben angegeben, bestimmte, betrug die gefundene Menge an Chlorsilber in 5,0 Gr. des Guanopulvers 12 Mgr., oder in 100: 0,240 dividirt durch 4=60 Chlor und 40 Natrium zu 0,100 Kochsalz, und scheint eine grössere Menge in diesem nicht vorzukommen.

Um mir darüber völlige Gewissheit zu verschaffen, habe ich beide Versuche auf dieselbe Weise noch einmal wiederholt und fast ganz genau dieselben Resultate erhalten. Es muss demnach beim Glühen ein anderes Natronsalz so zersetzt sein, dass seine Säure mit einer andern Base, und die Base oder das Radical der Base mit einem negativen Stoffe (hier mit dem Chlor des Salmiaks) in Verbindung getreten sein, und gleichzeitig feuerbeständiges Kochsalz gebildet haben. Die Säure des zersetzten Natronsalzes kann wohl keine andere als Phosphorsäure gewesen sein, die sich nach Zerstörung der Oxalsäure des im Guanopulver vorkommenden oxalsauren Kalkes mit letzterer verbunden hat, während das frei werdende Natron, jetzt Natrium, seinen Antheil Chlor aus dem Salmiak fest hielt, und so die oben angegebene grössere Menge Kochsalz entstand.

Bestimmung des phosphorsauren Natrons.

Aus diesen so eben beschriebenen Versuchen lässt sich wohl mit Bestimmtheit die zersetzte Menge des vorhanden gewesenen phosphorsauren Natrons ableiten und dem Gewichte

nach bestimmen, wenn wir die Menge Natrium aus dem Ueberschusse vom gefundenen Kochsalz zu Natron und dieses mit Phosphorsäure zu phosphorsaurem Natron berechnen.

In der eigentlichen Menge des vorhandenen Kochsalzes sind 0,040 Natrium enthalten; ziehen wir diese von der oben gefundenen Menge 1,879 ab, so bleiben 1,839; diese gebrauchen 0,632 Sauerstoff und bilden damit 2,471 Natron, und dieses wird, um einfach-phosphorsaures Natron zu bilden, 2,890 Phosphorsäure gebrauchen. In 100 Gewichtstheilen dieses Guanopulvers werden demnach 5,291 dieses Salzes vorhanden sein. Denn es lässt sich wohl nicht annehmen, dass, da noch eine bedeutende Menge Chlor aus dem Salmiak vorhanden war, dieses eine andere Menge noch vorhandenes phosphorsaures Natron unzersetzt gelassen hätte.

Bestimmung des Salmiaks, so wie einer wachs- und harzartigen Materie.

Um die Menge Salmiak abzuscheiden, nahm ich 5,0 Gr. des lufttrocknen Guanopulvers in Untersuchung und zog diese in gelinder Wärme mit 94 p. C. Alkohol aus. Der alkoholische Auszug war gelb gefärbt und gab, bei sehr gelinder Wärme bis zur Krystallisation abgedampft, einen salzigen Rückstand von 0,376 Mgr. Die Salze in Wasser gelöst, die Auflösung decantirt, das Ungelöste getrocknet, erhielt ich 0,030 Mgr. eines wachs- und harzähnlichen Körpers, oder in 100 Gewichtstheilen 0,600 dieser Materie. Die decantirte wässrige Auflösung, zur Trockenheit verdampft und dann schwach geglüht, ergab einen salzigen Rückstand von 0,021 Mgr. (wovon früher beim Kochsalze die Rede war). Ziehen wir die 51 Mgr. von dem obigen ganzen Gewichte 0,376—51 ab, so bleiben 0,325 Mgr. für Salmiak übrig, welches, auf 100 berechnet, 6,500 beträgt. Vielleicht war er noch mit einer nicht näher untersuchten organischen Materie vermischt, aber nicht mit Harnstoff, der nicht mehr darin zu finden war.

Die 21 Mgr., die nach dem Glühen des Salmiaks übrig geblieben waren, bestanden aus einer geringen Menge Kochsalz, Kalk- und Talkerde.

Bestimmung des oxalsauren Ammoniaks.

Nach dem Alkohol wandte ich bei einer andern gleichen Menge kaltes und heisses Wasser zum Ausziehen des Pulvers an. In dieser Auflösung finden sich nach der qualitativen Untersuchung oxalsaures Ammoniak, harnsaures Ammoniak, phosphorsaures Natron (phosphorsaures Natron-Ammoniak?), schwefelsaures Natron, schwefelsaures Kali, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde und ein Theil Kochsalz. Wir haben die Menge einiger daraus schon kennen gelernt und wollen noch die übrigen zu bestimmen suchen.

Um das Gewicht vom vorhandenen oxalsauren Ammoniak zu bestimmen, setzte ich der Hälfte dieser wässrigen Auflösung so lange in Wasser gelösten Gips zu, als dadurch noch eine Trübung erfolgte. Der Niederschlag, aus kleesaurer Kalkerde bestehend, durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, scharf getrocknet und gewogen, ergab 0,453 Mgr. oxalsauren Kalk oder, auf 100 des Guanopulvers berechnet, $0{,}453 \times 2 = 0{,}906 \times 2 = 1812 \times 10 = 18{,}120$; diese entsprechen in $100 = 44$ reiner Kalkerde und 56 Oxalsäure. Die 18,120 Th. enthalten 10,147 Oxalsäure, und diese gebrauchen, um einfach-oxalsaures Ammoniak zu bilden, $76 : 24 = 10{,}147 : x = 3{,}204$ Ammoniak und geben damit 13,351 oxalsaures Ammoniak in 100.

Bestimmung des Harnstoffes und harnsauren Ammoniaks.

Das harnsaure Ammoniak habe ich aus einer neuen gleichen Portion bestimmt. Sie wurde zu wiederholten Malen mit erwärmtem Wasser ausgezogen. Die letzten Auszüge wurden zuerst verdampft und dann die ersten zugesetzt und nun bis zur Honigconsistenz eingedampft. Um diesen Auszug auch zugleich auf Harnstoff zu untersuchen, brachte ich die Masse in ein vierfaches Volumen 94 p. C. Alkohol, liess das Gemisch einige Stunden zugedeckt stehen, filtrirte die weingeistige Auflösung ab, dampfte sie bei gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ ein, liess das Gemisch erkalten und setzte es dann in mit wenig Wasser vermischtes Guanopulver und kühlte dasselbe darin noch mehr ab; nun wurden nach und nach $1\frac{1}{2}$ Vol. Salpetersäure zugegossen und das Gemisch in einer neuen Menge mit

Wasser übergossenen Guanopulvers zum allmähligen Abkühlen noch einige Zeit stehen gelassen. Es hatte sich aber nach mehreren Stunden kein salpetersaurer Harnstoff abgeschieden; mithin war keiner vorhanden.

Nach Auswaschen des Rückstandes mit Alkohol übergoss ich denselben mit ziemlich concentrirter Salzsäure; das dadurch gefällte, etwas gelb gefärbte körnige Pulver wurde auf ein gewogenes Filter gebracht und darin so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis keine Salzsäure mehr vorhanden war. Das Pulver, bei etwa 80° R. getrocknet und gewogen, ergab das Gewicht von 0,146 Mgr., vielleicht noch mit geringen Mengen Harnblasenschleim verunreinigt; 5: 0,146, mithin in 100 = 2,920 Harnsäure, und diese gebrauchen auf diese Menge 0,324 Ammoniak und geben damit 3,244 harnsaures Ammoniak.

Bestimmung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde.

Um die quantitative Menge dieses Tripelsalzes zu bestimmen, nahm ich wieder 5,0 Gr. Guanopulver in Arbeit, zerstörte zuerst alle verbrennlichen Körper, übergoss die Asche mit Wasser, erwärmte damit einige Zeit und setzte nun so lange Salzsäure zu, als sich darin noch etwas aufzulösen schien und die Flüssigkeit stark sauer reagirte; sie wurde durch ein ungewogenes Filter gegossen, erkaltet und nun bis zur alkalischen Reaction mit Ammoniak versetzt, der erhaltene Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, sonst aber weiter nicht benutzt, da seine Menge, nach dem Frühern, auf diese Weise nicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann. Eben so konnte auch der Niederschlag von Kalkerde nicht benutzt werden, da auch diese Menge die unrichtige sein muss.

Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit konnte ich nun erst zur Prüfung auf Talkerde benutzen. Ich versetzte sie mit einer hinreichenden Menge von phosphorsaurem Natron und einem Ueberschusse von Ammoniak, rührte die Flüssigkeit gut durch einander und liess sie, bedeckt, 12 Stunden stehen, filtrirte dann durch ein gewogenes Filter, süsste den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknete scharf, so dass Wasser und Ammoniak entwichen sein konnten,

und erhielt dann 0,101 Mgr. phosphorsaure Talkerde, oder in 100 Gewichtstheilen Guanopulver 4,196 halb-phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Bestimmung der phosphorsauren Kalkerde, der Alaunerde und des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes.

Nachdem 5,0 Gr. Guanopulver mit Alkohol und Wasser vorher ausgezogen waren, wurde der hierauf erhaltene Rückstand 1,940 geglüht, und dieser liess darnach 1,542 Mgr. Asche. Sie wurde so lange mit dilutirter Salpetersäure behandelt, als diese Säure noch etwas auflöste, die stark sauer reagirende Auflösung erhitzt, dann durch ein gewogenes Filter filtrirt, damit die mineralischen, nicht aufgelösten Theile zurückbleiben und sich nach dem Gewichte bestimmen liessen. In diesen 5,0 Gr. wurden 0,290 Mgr., oder in 100 = 5,800 gefunden.

Die Auflösung in Salpetersäure wurde mit Wasser verdünnt und dann bis zur stark alkalischen Reaction mit Ammoniak-Flüssigkeit versetzt und der dadurch bewirkte Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde und Alaunerde sogleich durch ein ungewogenes Filter filtrirt und während dieser Zeit sowohl das Filter als der Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt, damit die Kohlensäure der Luft möglichst abgehalten werde, indem sonst auch kohlensaurer Kalk mit abgeschieden wird. Nachdem der Niederschlag auf dem Filter gesammelt war, wurde derselbe mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filter dann mit seinem Inhalte auf mehrfach zusammengeschlagenes Fliesspapier gelegt und der Niederschlag mit einem Knochenmesser in eine Porcellanschale gebracht, um die noch dabei befindliche Alaunerde in Auflösung zu bringen. Dies bewirkte ich durch Zusatz eines Ueberschusses von kohlensäurefreiem Kali. Der in Kali völlig unlöslich gebliebene phosphorsaure Kalk wurde sogleich durch ein gewogenes Filter filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht; es wurden davon 0,497 Mgr. erhalten, oder in 100 = 9,940.

In der durchfiltrirten Flüssigkeit befindet sich die Alaunerde. Um dieselbe abzuscheiden, machte ich die Flüssigkeit durch Salzsäure sauer, erhitzte sie und setzte einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak hinzu. Die Alaunerde

scheidet sich dabei als Alaunerdehydrat in Flocken ab; sie wurde durch ein gewogenes Filter filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen und davon in 5,0 Gr. 0,008 Mgr. oder in 100 = 0,104 gefunden.

Bestimmung der oxalsauren Kalkerde.

Aus der Flüssigkeit, die nach Abscheidung der phosphorsauren Kalkerde und Alaunerde durch Ammoniak und Abfiltriren erhalten wurde, konnte ich nun die Menge Kalkerde, die als oxalsaure Kalkerde im Guanopulver vorkommt, genau abscheiden. Dieses geschah mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak, so lange dadurch noch eine Trübung erfolgte. Der Niederschlag, durch ein gewogenes Filter gegossen, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen, und die so erhaltene Menge oxalsaure Kalkerde als die im Guanopulver vorkommende angenommen, ergab in 5,0 Gr. 0,818; dies beträgt in 100 = 16,360.

Bestimmung des phosphorsauren Ammoniaks.

Nachdem ich nun fast alle die in diesem Guanopulver vorkommenden Körper ausgeschieden und dem Gewichte nach bestimmt hatte, blieb mir nur noch die quantitative Abscheidung des phosphorsauren Ammoniaks übrig, und diese machte hier einige Schwierigkeiten.

Um die Menge desselben zu bestimmen, zog ich 5,0 Gr. mit etwas erwärmtem Wasser aus, dampfte die Auflösung ein und glühte den Rückstand, um alle verbrennlichen Körper weg zu schaffen. Nach dem Glühen wurde eine im Fluss gewesene weisse Salzmasse erhalten, die nach Abkühlung des Platintiegels in viele kleine Stücke zersprang. Mit Wasser übergossen und erwärmt, löste sie sich vollständig zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf, die sauer reagirte. Um die durch Glühen entstandenen pyrophosphorsauren Salze in die gewöhnlichen umzuwandeln, erhitzte ich dieselben mit Wasser und Salpetersäure, dampfte sie zur Trockenheit ein, löste sie wieder in Wasser auf und versetzte die Auflösung nun so lange mit einer neutralen salpetersauren Kalkauflösung und einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak, als dadurch noch ein Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde erfolgte, filtrirte diesen sogleich durch ein

gewogenes Filter, süßte dasselbe mit heißem Wasser aus, trocknete den Niederschlag und glühte ihn; es wurden auf diese Weise in 5,0 Gr. 0,697 Mgr. 2/3 phosphorsaure Kalkerde gefunden.

5,0 Gr. gaben 0,697, mithin 100 = 13,940, und diese enthalten 7,443 Phosphorsäure. Ziehen wir von dieser Menge die Phosphorsäure des phosphorsauren Natrons 2,820 ab, so bleiben noch 4,623 Mgr. übrig. Wir haben nun auch noch die Menge Phosphorsäure abzurechnen, die als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde durch Wasser in Auflösung gekommen ist, nämlich 0,249, und dann bleibt uns noch ein Ueberschuss von 4,382, die 2,067 Mgr. Ammoniak zu ihrer Sättigung gebrauchen. Es kommen demnach 6,450 phosphorsaures Ammoniak in diesem Guanopulver vor.

Bei einer trocknen Destillation, die ich mit 2,500 Gr. des Pulvers vornahm, erhielt ich 1,419 krystallisirten Salmiak, oder in 100 = 56,760. Diese enthalten 18,163 Ammoniak.

Hiernach würde der von mir in Untersuchung genommene rothbraune lufttrockene Guano in 100,000 Pfd. bestehen aus:

Salmiak	6,500	Pfd.
oxalsaurem Ammoniak	13,351	—
harnsaurem Ammoniak	3,244	—
phosphorsaurem Ammoniak	6,450	—
wachs- und harzähnlicher Materie	0,600	—
schwefelsaurem Kali	4,227	—
schwefelsaurem Natron	1,119	—
phosphorsaurem Natron	5,291	—
phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde	4,196	—
Kochsalz	0,100	—
phosphorsaurer Kalkerde	9,940	—
oxalsaurer Kalkerde	16,360	—
Alaunerde	0,104	—
in Salpetersäure unlöslichem Rückstande	5,800	—
Verlust (für Wasser, freies Ammoniak u. andere, nicht bestimmte organische Körper)	22,718	—
	100,000	Pfd.

In den mir vorliegenden Resultaten von Klaproth über das Guanopulver finde ich den Kochsalzgehalt mit 0,5 aufgeführt; da der sonst sehr ausführlich bearbeiteten Analyse von

Fourcroy und Vauquelin wird gar kein Kochsalz angegeben, dagegen sind aber 4,2 Salmiak gefunden. Auf phosphorsaures Natron scheinen beide Herren entweder gar nicht untersucht zu haben, oder sie haben keins darin gefunden. In 2 anderen, zwar nicht vollständig ausgeführten Analysen von Prof. Johnston wird bei der einen der Gehalt an Kochsalz, mit etwas phosphorsaurem Natron vermischt, zu 20,3 p.C. und bei einer andern, mit etwas schwefelsaurem und phosphorsaurem Natron vermischt, zu 11,4 p.C. angegeben. Aus den Versuchen selbst geht hervor, dass Johnston den Kochsalzgehalt so wie den phosphorsauren Kalkgehalt aus dem vorher geglühten Guanopulver bestimmt hat.

Schliesslich wandte ich dem in Salpetersäure unlöslichen mineralischen Rückstande nun noch meine Aufmerksamkeit zu.

Ich wog 10,0 Gr. des Pulvers ab und schlämmte sie. Aus dem erhaltenen Rückstande zog ich mittelst eines Magnetstahles 0,024 Mgr. Magneteisen aus (oder in 100=0,240). Da dem durch Schlämmen erhaltenen Pulver noch einige andere, nicht mineralische Körper beigemischt geblieben waren, so zerstörte ich diese durch Glühhitze, zog den hiernach bleibenden Rückstand mit dilutirter Salzsäure aus und konnte nun die ungelöst gebliebenen Mineralien um so besser erkennen; sie bestanden grösstentheils aus grossen Quarzkörnern, schwarzem eisenhaltigem Mineral, mit wenig Feldspath und ziemlich viel Glimmerblättchen vermischt.

Die Auflösung in Salzsäure habe ich weiter nicht berücksichtigt.

Nachschrift. Seit den Analysen von Klaproth (*Beiträge IV. 201*) ist der Guano auch von Völckel analysirt worden (*Ann. der Pharm. XXXVII. 265*). Die Resultate beider Analysen wollen wir hier noch hinzufügen:

	Völckel.	Klaproth.
Harnsaures Ammoniak	9,0	16,0
oxalsaures Ammoniak	10,0	
oxalsaurer Kalk	7,0	12,75
phosphorsaures Ammoniak	6,0	
phosphorsaures Ammoniak-Talk	2,6	
Latus	25,3	28,75

	Völckel.	Klapproth.
Transport	35,2	28,75
schwefelsaures Kali	5,5	
schwefelsaures Natron	3,8	Kochsalz 0,5
Salmiak	4,2	
phosphorsaure Kalkerde	14,3	10,0
Thon und Sand	4,7	32,0
unbestimmte organische Materien, wovon ungefähr 12 p.C. in Wasser unlöslich; lösl. Eisensalz in kleiner Menge, Wasser	32,3	28,75
	100,0	100,00.

D. Red.

III.

Ueber ein neues Verfahren, reducirten Indigo darzustellen.

(Auszug aus einem Briefe d. Hrn. Fritzsche an Hrn. Chevreul.)

(Compt. rend. T. XV. p. 739.)

Meine Versuche über den Indigo haben mich zu einer Methode, reines Indigblau darzustellen, geführt, welche ich deswegen um so mehr der Aufmerksamkeit der Chemiker werth erachte, weil sie das Indigblau in krystallinischer Form liefert und weil sie eben so leicht als schnell auszuführen ist. — Schon seit langer Zeit hatte ich bemerkt, dass der Indigo, wenn man ihn mit einer alkoholischen Auflösung von Kali behandelt, unter gewissen Umständen kleine Quantitäten von Indigblau in Blättchen absondert, und indem ich den Versuch wiederholte, gelang es mir, unfehlbar immer dasselbe Resultat hervorzubringen. Es ist eine einfache Reduction des Indigo's, bei der man statt des Wassers Alkohol, und da die Substanzen, welche man gewöhnlich zur Reduction des Indigo's anwendet, in Alkohol nicht löslich sind, statt derselben Traubenzucker anwendet; aus demselben Grunde muss man statt des kaustischen Kalkes kaustisches Kali oder Natron nehmen; das Neue der Methode besteht daher vorzüglich in der Anwendung des Alkohols, indem man früher schon alle anderen Stoffe, den Alkohol ausgenommen, angewandt hat.

Ich verfahre nun auf folgende Weise: Ich nehme auf 1 Th. Indigo 1 Th. Traubenzucker, bringe beides in eine Flasche, welche 40 Th. Flüssigkeit fassen kann, giesse dann bis zur Hälfte der Flasche heissen Alkohol darauf und füge ein Gemisch von 1½ Th. einer concentrirten Auflösung kaustischen Natrons und der andern Hälfte des Alkohols hinzu. Die auf diese Weise angefüllte und fest verschlossene Flasche bleibt einige Zeit hindurch stehen, darauf bringt man sie, nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, mittelst eines Hebers in eine andere Flasche. — Die erhaltene Flüssigkeit ist, so lange der Sauerstoff der atmosphärischen Luft keinen Zutritt hat, von einer tief gelbrothen Farbe, so dass sie nur in dünnen Schichten durchscheinend ist; aber sobald sie mit dem Sauerstoffe in Berührung kommt, geht sie schichtweise durch alle Nüancen des Rothen und des Violetten in's Blaue über, wobei sich die ganze Menge des Indigblau's in Blättchen absetzt, deren Grösse der Menge der Flüssigkeit und der mehr oder minder beschleunigten Oxydation entspricht.

Obgleich die Krystalle immer nur mikroskopisch sind, so lehrt doch schon der blosse Augenschein, dass das sehr feine und leichte Pulver wirklich krystallinisch ist, und da alle anderen Substanzen gleich zu Anfange ungelöst, oder nach der Fällung des Indigblau's aufgelöst zurückgeblieben sind, so ist dieses von einer Reinheit, die nichts mehr zu wünschen übrig lässt.

Man bringt nun das Indigblau auf ein Filter, wäscht es mit etwas Alkohol aus und spült es mit heissem Wasser ab; diess ist deswegen nothwendig, weil sich in der Regel kleine Tröpfchen einer in Alkohol unlöslichen Substanz auf den Krystallen absondern, die durch Einwirkung des Natrons auf den Traubenzucker entstanden ist.

4 Unzen einer sehr mittelmässigen Sorte käuflichen Indigo's gaben mir beim ersten Auszuge 2 Unzen reines Indigblau, der Rückstand gab bei einem neuen Auszuge über 1 Drachme, worauf der neue Rückstand nur noch sehr wenig Farbstoff enthielt. — Diess beweist, wie mir scheint, dass diese Methode ohne Zweifel jeder andern vorzuziehen sein wird, um die Güte der verschiedenen, im Handel vorkommenden Indigosorten zu prüfen, ein Punct, den ich für den Augenblick vernachlässigen muss, auf den ich aber in der Folge zurückkommen werde.

Nachschrift.

Diese von Hrn. Fritzsche angegebene Methode, das Indigblau darzustellen, giebt ein sehr bequemes Mittel an die Hand, sich diese Verbindung sehr rein zu verschaffen. Ich habe eine Quantität von 6 Unz. auf diese Weise reducirt und bei der ersten Reduction schon ein sehr schönes Präparat erhalten. Wiederholt man das Verfahren mit dem gereinigten Blau, welches man mit siedendem Wasser und kaltem Alkohol so lange auswäscht, bis diese farblos ablaufen, so ist das zum zweiten Male niederfallende Blau von ganz vollkommener Reinheit. Die Methode ist der gewöhnlich angewandten, wenn man sich chemisch reines Blau verschaffen will, durchaus vorzuziehen; sie macht überdiess die Sublimation ganz überflüssig, durch welche ohnehin bekanntlich das Präparat nicht selten gerade verunreinigt wird. R. F. Md.

IV.

Ueber Arseniksäure-Brechweinstein, Harnstoff und Allantoïn.

Von

PELOUZE.

(Ann. de chim. et de phys. Sept. 1842.)

Neue Verbindung der Arseniksäure mit dem zweifach-weinsauren Kali.

Der Brechweinstein oder das zweifach-weinsaure Antimonoxyd-Kali ist seit einigen Jahren der Gegenstand mehrerer sehr interessanter Untersuchungen geworden.

Mitscherlich hat gezeigt, dass in diesem Salze an die Stelle des Antimonoxyds arsenige Säure treten kann und dass die Krystallform des neuen Brechweinsteines dieselbe ist wie die des gewöhnlichen Brechweinsteines.

Soubeiran und Capitaine haben andrerseits einen Eisen-Brechweinstein erhalten, und Hagen hat endlich das Kali des Antimon-Brechweinsteines durch das Ammoniumoxyd ersetzt. Alle diese Thatsachen beweisen das Vorhandensein einer Reihe von Brechweinsteinen, welche der Alaunreihe entsprechend ist.

Die neue Verbindung, die ich jetzt beschreiben will, gehört nicht zu der Classe der vorhergehenden Brechweinsteine. Das Oxyd oder die Säure mit 3 Aeq. Sauerstoff dieser Salze wird hier durch eine Säure, welche 5 Aeq. enthält, ersetzt. Man erhält es auf folgende Weise.

Man löst Arseniksäure in dem Fünf- oder Sechsfachen ihres Gewichtes Wasser auf und bringt die Lösung mit feingepulvertem Weinstein zusammen.

Die Vereinigung beider Substanzen findet unmittelbar statt, man erleichtert sie durch Kochen. Die klare Flüssigkeit, welche einen Ueberschuss an Arseniksäure enthält, lässt beim Erkalten den neuen Brechweinstein fallen, jedoch ist es besser, Alkohol in die klare Flüssigkeit zu giessen. Es setzt sich sogleich ein weisses Pulver ab, welches bald amorph, bald krystallinisch ist. Man wäscht es schnell mit Alkohol und setzt es hierauf der Luft aus, wo es trocknet.

Dieser Arseniksäure-Brechweinstein hat zur Formel:

$$C_4H_4O_5KO, C_4H_4O_5, As_2O_5, 5H_2O.$$

Bei 130° verliert er 5 Aeq. Wasser.

Man wird hierbei an die interessante Beobachtung von Dumas und Liebig erinnert, dass der wasserfreie Brechweinstein, einer Temperatur von 220° ausgesetzt, die Elemente von 2 Aeq. Wasser verliert. Es wäre möglich und bis auf einen gewissen Punct wahrscheinlich, dass, wenn man das Antimonoxyd durch einen höher oxydirten Körper, z. B. durch Antimonsäure oder Arseniksäure, ersetzte, in diesen letzteren Verbindungen die Hitze die Ausscheidung einer beträchtlicheren Menge Wasser, als in dem vorhergehenden Falle, bewirkte, und dieser Umstand würde bei der Beurtheilung der Theorien, welche das Verhalten der Weinsäure zum Gegenstande haben, sehr wichtig gewesen sein.

Indessen entsprach der Versuch den Erwartungen nicht. Der Arseniksäure-Brechweinstein, der Einwirkung einer allmählig steigenden Wärme ausgesetzt, färbt sich, sobald er seine 5 Aeq. Krystallisationswasser verloren hat, sehr stark und verbreitet einen Geruch von Caramel, mit dem Geruche von Akarsin vermischt, und welche Vorsichtsmaassregeln ich auch anwenden möchte, um neues Wasser dem Salze zu entziehen, ohne es zu zerstören, so bin ich doch nicht dazu gelangt.

Der Arseniksäure-Brechweinstein ist in Wasser sehr löslich, aber diese Auflösung zeigt eine grosse Unbeständigkeit. Sich selbst überlassen, zersetzt sie sich nach und nach und lässt Krystalle von Weinstein fallen, während die Arseniksäure gelöst bleibt.

Ein Ueberschuss von Arseniksäure verhindert diese Zersetzung und giebt der Verbindung weit mehr Beständigkeit. Alkohol fällt aus der wässrigen Auflösung den Arseniksäure-Brechweinstein von constanter Zusammensetzung, wenn er mit einem Ueberschusse von Arseniksäure gemischt ist.

Ich habe weiter keine genaueren Untersuchungen über den Arseniksäure-Brechweinstein anstellen können.

Harnstoff.

Die Versuche von Regnault haben uns gezeigt, dass der Harnstoff wie das Ammoniak und die vegetabilischen Alkalien, wenn sie sich mit Sauerstoffsäuren verbinden, Salze bildet, in deren Verbindung stets 1 Aeq. Wasser eintritt. Der milchsaure Harnstoff würde allein eine Ausnahme von dieser Regel machen. Cap und Henry betrachten dieses Salz als aus 1 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. wasserfreier Milchsäure zusammengesetzt, ohne dass Wasser in die Verbindung eintritt. Sie haben keine directe Analyse angestellt, aber die Zusammensetzung aus den Mengen von milchsaurem Kalk und oxalsaurem Harnstoff, welche nöthig sind, um genau die doppelte Zersetzung dieser beiden Salze herzustellen, abgeleitet. Wiederholt man die Berechnungen, welche sie zu Grunde gelegt haben, so sieht man, dass sie unrichtig sind und dass man die Zusammensetzung des milchsauren Harnstoffes aus ihren Versuchen nicht ableiten kann. Wenn auch ihre Berechnungen genau wären, so enthält doch ihre Methode nicht genug Genauigkeit, um eine so schwierige Frage zu entscheiden.

Ich habe daher versucht, reinen milchsauren Harnstoff darzustellen, um davon eine Analyse nach der gewöhnlichen Methode der Verbrennung organischer Stoffe zu machen.

Harnstoff wurde in Wasser gelöst und mit Milchsäure in kleinem Ueberschusse zusammengebracht. Die Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume verdunstet, liess weisse Krystalle fallen, welche ich zu meinem grossen Erstau-

nen als reinen Harnstoff erkannte; sie hatten die Zusammensetzung und alle Eigenschaften desselben.

Obschon dieser Versuch mich stark an der Existenz des milchsauren Harnstoffes zweifeln liess, so wollte ich doch versuchen, ihn durch doppelte Zersetzung herzustellen. Ich zersetzte daher sehr genau milchsauren Kalk durch oxalsauren Harnstoff. Die von dem oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit musste den milchsauren Harnstoff enthalten. Sie war sauer, ich liess sie im luftleeren Raume verdunsten, sie wurde daselbst klebrig, besass eine stark saure Beschaffenheit und ähnelte sehr der Milchsäure selbst. Es setzten sich daraus sehr zahlreiche Nadeln ab, welche nichts Anderes als Harnstoff waren. Ich durfte daher aus diesen beiden Versuchen schliessen, dass der milchsaure Harnstoff gar nicht existire, oder wenigstens, dass er sich nicht auf die Art bildet, wie ich eben angegeben habe, und dass Cap und Henry das für milchsauren Harnstoff gehalten haben, was nichts Anderes als reiner Harnstoff war, der mit Milchsäure imprägnirt ist. Es ist klar, dass die doppelte Zersetzung des milchsauren Kalkes und oxalsauren Harnstoffes nicht nothwendig die Bildung von milchsaurem Harnstoff bedingt, und dass die Säure und die Basis, welche dieses Salz, wenn es existirte, bilden würden, in proportionalen Verhältnissen gemengt bleiben können. Das Verhältniss, welches hier eintritt, zeigt sich auch in anderen Fällen, z. B. in der Zersezsung eines Thonsalzes durch ein lösliches kohlensaures. Die Kohlensäure verflüchtigt sich, statt sich mit der Thonerde zu verbinden *).

Henry und Cap haben angegeben, dass im Urine des Menschen milchsaurer Harnstoff in beträchtlicher Menge vorhanden sei, und nach ihnen fände sich der Harnstoff grossentheils unter dieser Form vor. Diess ist ein Irrthum, dessen Berichtigung um so wichtiger ist, da er als eine begründete Thatsache sowohl von Chemikern als auch berühmten Physiologen angenommen worden ist. Ich muss jedoch erwähnen, dass Lecanu in seiner sehr interessanten Abhandlung über den

*) Ein ähnliches Verhältniss findet auch bei der Zersetzung des oxalsauren Harnstoffes mit Chlorcalcium oder Cyancalcium statt, während sich der Harnstoff mit wasserfreier Salzsäure verbinden lässt. B. dict. Journ. XXV, 506. D. Red.

Urin die Meinung von Cap und Henry in Bezug auf die Anwesenheit der Milchsäure und des Harnstoffes als Salz in diesen Secretionen bestritten hat, und dass er zeigte, dass diese beiden Substanzen, sowohl die eine als die andere, im freien Zustande vorhanden sind.

Nach Cap und Henry würde der Harn der Wiederkäuer den Harnstoff als hippursauren Harnstoff enthalten, der Harn der Vögel und der Reptilien dagegen in Verbindung mit Harnsäure.

Diese beiden Puncte sind jedoch noch nicht begründet. Davon habe ich mich überzeugt, dass, wenn man in Wasser Hippursäure und Harnsäure auflöst und sie mit Harnstoff in dem Verhältnisse von 1 Aeq. zu 1 Aeq. mischt, diese beiden Säuren sich zuerst im reinen Zustande aus der wässrigen Auflösung scheiden, während der Harnstoff sich in der Mutterlauge concentrirt, wo man ihn im freien Zustande wiederfindet.

Wenn man Hippursäure und Harnstoff, nach Atomen gemischt, zum Sieden bringt, so zersetzt sich ein Theil des letztern in kohlensaures Ammoniak, und dieser Umstand ist in gewisser Art ein neuer Beweis, dass hippursaurer Harnstoff sich nicht erzeugt.

Ich will noch hinzufügen, dass die Doppelzersetzung des hippursauren Kalkes und oxalsauren Harnstoffes nur ein Gemisch von Harnstoff und Hippursäure nach Atomen liefert.

Der Harnstoff verhält sich, wie man sieht gegen gewisse Säuren wie eine Basis, er ist daher in dieser Beziehung ein wirkliches animalisches Alkali, aber diese Basis ist ausserordentlich schwach, und deswegen ist es nicht erstaunlich, dass er, mit einer besondern Vorliebe für einige Säuren, keine Verwandtschaft für andere zeigt, besonders wenn diese Körper selbst solche sind, in welchen die saure Natur wenig entwickelt ist, und diess ist der Fall mit der Hippursäure und Harnsäure.

Was ich eben vom Harnstoffe sagte, passt auch auf die vegetabilischen Alkalien, die, wie er, schwache Basen sind. Es würde hier vielleicht eine Revision zu halten sein über einige dieser Alkaloïdsalze, und diess würde um so nützlicher sein, da sie einige sehr häufig angewandte Arzneien sind, wie z. B. das Ferrocyanchinin.

In jedem Falle habe ich mich überzeugt, dass diese letztere

Substanz, von der ich mehrere Proben aus den Pharmacien von Paris geprüft habe, nichts Anderes als Chinin ist, und dass sie nur ein wenig Berliner Blau enthält, das ohne Zweifel von der Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure herrührt.

Nachdem gezeigt worden ist, dass die Versuche von Regnault über die nothwendige Anwesenheit von Wasser in den Sauerstoffsalzen des Harnstoffes genau sind und dass dabei keine Ausnahme stattfindet, so wäre es wichtig, zu untersuchen, ob die Analogie des Harnstoffes mit dem Ammoniak und den vegetabilischen Alkalien sich in demselben Verhältnisse bei den Wasserstoffsäuren zeigte, und ob dieser Körper mit denselben wasserfreie Salze, ohne dass Wasser eintritt, bilden würde.

Diese Analogie findet sich in der That wieder bei dem trocknen Harnstoffe und der wasserfreien Chlorwasserstoffsäure. Ich habe ein Salz, aus gleichen Aequivalenten dieser beiden Körper gebildet, erhalten, das demnach zur Formel hat:

$$C_2H_8N_4O_2, H_2Cl_2 \text{ *)}.$$

Auch hier tritt der nämliche Fall, welcher bei gewissen Sauerstoffsäuren sich findet, bei den schwachen Wasserstoffsäuren ein, nämlich dass z. B. die Schwefelwasserstoffsäure keine Verbindung mit dem Harnstoffe eingehen kann.

Der Harnstoff bietet in Berührung mit Salzen, welche Krystallwasser enthalten, eine Eigenthümlichkeit dar, bei welcher ich mich einen Augenblick verweilen werde.

Pulverisirt und gemischt mit diesen Salzen, scheidet er unmittelbar das Krystallisationswasser aus und die erst trockne Masse wird auf einmal weich oder sogar flüssig, wenn das Salz, wie z. B. das schwefelsaure Natron, viel Krystallisationswasser enthält. Der Harnstoff ist jedoch nicht fähig, sich mit Wasser zu verbinden, wenn er der Luft ausgesetzt ist, er zieht nicht einmal auf eine merkliche Weise Feuchtigkeit an. Es ist daher eigenthümlich, dass er, um sich aufzulösen, das Krystallisationswasser, d. h. in Verbindungen eingeschlossenes Wasser, aus gewissen Salzen an sich ziehen kann.

Viele wasserfreie Salze nehmen, wie es bekannt ist, das Wasser der wasserhaltigen Salze auf, aber nur dann, wenn sie Hydrate bilden können, und diess ist bei dem Harnstoffe nicht der Fall.

*) Vrgl. dies. Journ. XXV. 506. D. Red.

Ich habe die Einwirkung der Hitze auf den salpetersauren Harnstoff untersucht; gegen 140° zersetzt sich dieses Salz und entwickelt eine grosse Masse von Gasen, aus Kohlensäure und Stickstoffoxyd bestehend, genau in dem Verhältnisse von 2 Vol. des erstern und 1 Vol. des zweiten.

Der Rückstand besteht aus freiem Harnstoff und salpetersaurem Ammoniak, welches man schon bei diesen Umständen beobachtet hat.

Dieser Rückstand ist in Wasser sehr löslich und zerfliesst sehr leicht. Die Salpetersäure schlägt krystallinischen salpetersauren Harnstoff reichlich nieder. Aus der Auflösung krystallisirt nach und nach salpetersaures Ammoniak und freier Harnstoff aus.

Die folgende Gleichung giebt Rechenschaft von der ersten Periode der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffes:

$$4(C_2N_4H_8O_2,N_2O_5,H_2O) = 4CO_2 + 2N_2O + 2(C_2N_4H_8O_2) + 3(H_6N_2,N_2O_5,H_2O).$$

Eine zweite Periode bietet sich bald dar.

Das salpetersaure Ammoniak verwandelt sich in Wasser und in eine neue Quantität von Stickstoffoxyd, während der Harnstoff seinerseits Kohlensäure und Ammoniak entwickelt.

Ich beobachtete, dass Harnstoff, wenn salpetersaures Ammoniak vorhanden ist, nicht Cyanursäure giebt, während diese letztere Säure, wenn sie allein ist, einer schon sehr hohen Temperatur Widerstand leistet, bevor sie in Cyansäure übergeht; sie zersetzt sich mit Leichtigkeit, wenn man sie mit salpetersaurem Ammoniak mengt.

Ich will noch hinzufügen, dass es wenig so kräftig oxydirende Mittel giebt, als dieses Salz.

Es bildet sich während der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffes eine neue Säure, von der ich mich beschränke, blos die Entstehung anzugeben, wegen der ausserordentlich geringen Menge, mit welcher ich arbeiten konnte, denn es bilden sich nur Spuren davon.

Diese Säure krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, weiss oder graulich-weiss, von einem wenig ausgesprochenen Geschmacke, röthet deutlich Lakmuspapier und ist wenig löslich in kaltem Wasser, wodurch ich ihre Existenz beweisen und sie von Harnstoff und salpetersaurem Ammoniak trennen konnte.

Kali entwickelt daraus Ammoniak, aber nur in der Wärme und sehr langsam. Diese Säure bildet mit drittel-essigsaurem Bleioxyd und ammoniakalischer Silberlösung einen weissen reichlichen Niederschlag. Der trocknen Destillation unterworfen, giebt sie saure Producte und verschwindet, ohne einen Rückstand zu lassen. Sie schien mir auf folgende Weise zusammengesetzt zu sein:

$$C_2H_6N_4O_4,$$

aber ich muss sagen, dass ich weit entfernt bin, diese Formel als bestimmt anzusehen, und wenn ich von dieser Säure gesprochen habe, so war es nur, um aufzumuntern, die Destillationsproducte des salpetersauren Harnstoffes zu untersuchen.

Allantoïn.

Das Allantoïn, von Vauquelin und Buniva in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe entdeckt, war künstlich von Liebig und Wöhler erhalten worden, indem sie das Superoxyd des Bleies auf Harnsäure wirken liessen. Diesen Chemikern verdankt man daher die genaue Kenntniss seiner Zusammensetzung und seiner hauptsächlichsten Eigenschaften.

Es hat zur Formel:

$$C_4H_6N_4O_3.$$

Ich habe es einigen Versuchen, deren Resultate ich bekannt machen will, unterworfen.

Wird es mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,4 spec. Gew. gelinde erwärmt, so löst es sich darin auf, und die Flüssigkeit, wenn sie erkaltet, lässt eine beträchtliche Menge schöner Krystalle von salpetersaurem Harnstoff fallen. Ich erkannte dieses Salz an allen seinen Kennzeichen, und ich habe die nämliche Zusammensetzung, wie Regnault sie bezeichnet hat, gefunden, nämlich:

$$C_2N_4H_6O_2, N_2O_5, H_2O.$$

Mit Salzsäure tritt dieselbe Reaction ein, und es bildet sich leicht salzsaurer Harnstoff.

Es entwickelt sich unter diesen beiden Umständen kein Gas.

Die salpetersaure Lösung von Allantoïn, verdunstet, bei 100° getrocknet, dann mit ein wenig Wasser und Ammoniak wieder aufgenommen, lässt bei Alkoholzusatz einen weissen klebrigen Stoff niederfallen, welchen man wieder in Wasser löst und zum zweiten Male mit Weingeist fällt, am vollkommen

das salpetersaure Ammoniak und den Harnstoff, die einzigen Körper, welche ihn verändern können, auszuziehen.

Dieser Körper ist eine neue stickstoffhaltige Säure, welche zur Formel $C_{10}H_{14}N_8O_9$ hat.

Das ist Harnsäure *plus* 3 Aequivalente Wasser.

Sie ist weiss, schwach sauer, zerfliesslich, ist aber beinahe unlöslich in Alkohol. Sie giebt bei der Destillation ein stark Blausäure enthaltendes Product und einen voluminösen Rückstand von Kohle.

Mit essigsaurem Blei und mit salpetersaurem Silber bildet sie weisse voluminöse, im Ueberschusse dieser Salze und der Säure lösliche Niederschläge. Der in ammoniakalischem salpetersaurem Silber gebildete Niederschlag ist weit beträchtlicher als der in neutralem salpetersaurem Silber.

Diese neue Säure entsteht auch bei anderen Gelegenheiten, als von denen ich geredet habe.

Sie bildet sich stets, wenn man die Harnsäure und das Allantoïn durch braunes Bleisuperoxyd zersetzt. Chlor, Salpetersäure und gewiss noch andere oxydirende Körper erzeugen diese Säure, wenn sie mit Harnsäure zusammen kommen. Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass, wenn man Chlor im Ueberschusse durch eine siedende Auflösung von Harnsäure gehen lässt, man in der Flüssigkeit nur vierfach-oxalsaures Ammoniak wiederfindet, das sich zuletzt in gasförmige Producte zersetzt.

Liebig und Wöhler haben in ihrer schönen Arbeit über die Oxydationsproducte der Harnsäure eine Theorie aufgestellt, um eine grosse Menge von Thatsachen, welche sie beobachtet haben, zu vereinigen und zu ordnen. Nach dieser Theorie würde sich der Harnstoff in bestimmtem Verhältnisse, in der nämlichen Zeit als das Allantoïn und die Oxalsäure, durch Zersetzung der Harnsäure mit braunem Bleisuperoxyd bilden.

Andrerseits aber habe ich stets bei dieser Reaction die Bildung der neuen Säure beobachtet, und andrerseits ist es mir öfters gelungen, Allantoïn, nur mit einer geringen Spur von Harnstoff gemengt, zu erhalten, und da ausserdem das bräunliche Bleisuperoxyd selbst in der Kälte das Allantoïn in diese neue Säure und in Harnstoff umwandelt, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass diese letztere Substanz das Resultat der Zer-

setzung des Allantoïns ist, welches sich ohne Harnstoff in den ersten Momenten der Zersetzung der Harnsäure bilden würde.

Die neue Säure, welche, wenn man will, *Allantursäure* genannt werden kann, weil sie einerseits von Allantoïn abstammt und andrerseits eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung mit der Harnsäure hat, bildet sich blos aus dem Harnstoff durch Einwirkung der wasserhaltigen Säuren auf das Allantoïn.

In der That, wenn man von Allantoïn

$$C_{12}H_{18}N_{12}O_9 = \text{Allantoïn}$$
$$C_2\ H_8\ N_4\ O_2 = \text{Harnstoff}$$
$$\overline{C_{10}H_{10}N_8\ O_7}$$

ein Aequivalent Harnstoff abzieht und zu dem Reste 2 Aequivalente Wasser fügt, so hat man ein Aequivalent der wasserhaltigen Allantursäure =

$$C_{10}H_{14}N_8O_9.$$

Das Wasser wirkt bei einer höhern Temperatur auf eine merkwürdige Weise auf das Allantoïn ein. Es verwandelt es in Ammoniak, Kohlensäure und Allantursäure. Ich glaubte in der Flüssigkeit nur Harnstoff und Allantursäure zu finden, aber bald sah ich die Ursache von der Abwesenheit des Harnstoffes bei dieser Einwirkung ein, denn dieser, ohne Einwirkung von Basen oder Säuren, verwandelt sich schon bei Anwesenheit von Wasser und einer Temperatur über 100° in Kohlensäure und Ammoniak.

Ich habe diese zwei Zersetzungen in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre ausgeführt, welche ich während einiger Augenblicke in einem Oelbade einer Temperatur von 110 — 140° aussetzte.

Nach dem, was vorherging, scheint das Allantoïn eine besondere Art von Salz zu sein, in welchem der Harnstoff völlig präexistirt und von dem er sich leicht abscheidet, wenn man der Substanz, mit welcher er vereinigt ist, die Elemente einer gewissen Quantität Wasser darbietet.

Liebig hat bemerkt, dass Allantoïn in Bezug auf seine Zusammensetzung harnsaurer Harnstoff mit einem dieser Art Säuren eigenthümlichen Aequivalent Wasser sei.

Allantoïn. Harnstoff. Harnsäure. Wasser.
$C_{12}H_{18}N_{12}O_9 = C_8H_8N_4O_8 \quad C_{10}H_8N_8O_6 \quad H_2O.$

Aber seine Reactionen erlauben nicht, es unter die harnsauren Salze zu stellen. Wie auch die wahre Zusammensetzung des Allantoïns sei, so ist doch jedenfalls dieses so eben besprochene Verhältniss nicht ohne Interesse.

V.

Ueber das Pepsin, das wahrscheinliche Princip der Verdauung.

Von

VOGEL jun. in München.

(Journal de Pharmacie et Chimie, Octobre 1842.)

Seitdem Tiedemann und Gmelin in dem Magensafte die Anwesenheit der freien Chlorwasserstoffsäure und der Essigsäure nachgewiesen haben, glaubte man annehmen zu müssen, dass die in dem Magen enthaltenen Säuren die Auflösung der Nahrungsmittel erleichtern, und diess um so mehr, da diese Säuren die Eigenschaft haben, das Fibrin, das coagulirte Albumin und überhaupt die Verbindungen des Proteïns zu lösen.

Die Quantität der in dem Magensafte enthaltenen freien Säuren ist jedoch im Vergleiche zu der Masse der Nahrungsmittel, welche darin gelöst werden sollen, so gering, dass man sich bald fragt, ob die Lösung der Nahrungsmittel allein den Säuren zuzuschreiben sei, oder ob es nicht ausser diesen Säuren noch andere Körper gebe, welche bei dem Acte der Verdauung eine Rolle zu spielen hätten.

Eberle hat sich überzeugt, dass ein künstlich erzeugter Magensaft nicht die Fähigkeit besass, die Speisen vollkommen aufzulösen, wenn man nicht zu gleicher Zeit Magenschleim hinzusetzt, oder besser ein Stück Membran der inneren Magenwände; aber alsdann bildet sich der Chymus vollkommen. Auf die Angabe dieses Gelehrten sich stützend, machten mehrere Physiologen in dieser Hinsicht zahlreiche Versuche, und end-

lich gelanges Wasmann und Schwann*), aus der Schleimhaut des Magens eine besondere Substanz auszuziehen, welche sie Pepsin nannten, oder das Princip der Verdauung, weil es, mit künstlichem Magensaft zusammengebracht, das Vermögen hat, vollkommen die Nahrungsmittel aufzulösen.

Es dauerte nicht lange, so erregte dieser merkwürdige Gegenstand die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen.

Die grosse Schwierigkeit, sich diesen Körper in hinreichender Menge und in dem Zustande vollkommener Reinheit zu verschaffen, ist ohne Zweifel die Ursache, dass man bis jetzt noch nicht versucht hat, eine Elementaranalyse vom Pepsin zu machen, obwohl die Kenntniss der chemischen Constitution dieser Substanz unerlässlich ist, um von ihr nützliche Anwendung, sei es in Bezug auf die Medicin oder Physiologie zu machen. Ich glaubte daher der Wissenschaft einen Dienst zu erweisen, wenn ich mich mit der Elementaranalyse dieses sogenannten Princips der Verdauung beschäftigte.

Um das Pepsin darzustellen, bediente ich mich frischer Magen von Schweinen. Ich trennte die Drüsenhaut des Magens von den serösen Theilen des Magens, und nachdem sie in Stücke geschnitten waren, behandelte ich sie mit kaltem destillirtem Wasser. Nach 24stündiger Einwirkung goss ich ab und brachte auf die Stücke neues Wasser. Diese Operation wurde mehrere Tage lang wiederholt, bis sich ein fauliger Geruch zeigte. Der so erhaltene wässrige Auszug wurde mit essigsaurem Blei gefällt. Der daraus entstehende weisse flockige Niederschlag enthält das Pepsin, mit vielem Albumin gemengt. Man vertheilt diesen Niederschlag in einem mit Wasser angefüllten Glase und zersetzt ihn durch einen Schwefelwasserstoffgasstrom. Man filtrirt die Flüssigkeit, auf dem Filter bleibt das coagulirte Albumin, mit Schwefelblei gemengt, zurück und in der Flüssigkeit ist das Pepsin mit der Essigsäure enthalten. Eine sehr kleine Menge Salzsäure, die man zu der Auflösung des Pepsins und der Essigsäure fügt, reicht hin, um es zu der künstlichen Verdauung geschickt zu machen.

Um das Pepsin im festen Zustande zu erhalten, muss man

*) Poggendorff's Annalen, XXXVIII. 358.

die filtrirte Flüssigkeit bis zur Sirupsdicke eindampfen, wobei man alles Aufkochen vermeidet, und dann absoluten Alkohol hinzusetzen. Es bildet sich nach einiger Zeit ein weisslicher voluminöser Niederschlag, welchen man an der Luft trocknen lässt. Er stellt eine gelbliche zähe Masse von eigenthümlichem Geruche dar. Das auf diese Art erhaltene Pepsin hat eine saure Reaction, weil es immer noch eine kleine Spur Essigsäure enthält. Um diese Säure vollkommen abzuscheiden, habe ich mehrere Versuche gemacht, ohne zu einem vollkommen genügenden Resultate zu gelangen, denn wenn man es zu wiederholten Malen in Wasser löst und mit absolutem Alkohol fällt, so verliert es zwar bei jeder Fällung Essigsäure, doch reicht dieses Mittel nicht hin, um vollkommen die letzten Spuren abzuscheiden. Um diess zu erreichen, erhitzte ich eine auf eben beschriebene Weise bereitete Partie Pepsin während einiger Stunden im Wasserbade. Es blieb ein weisses Pulver zurück, welches, in Wasser gelöst, nicht die geringste saure Reaction zeigte.

Man muss jedoch nicht vergessen, dass das Pepsin bei einer erhöhten Temperatur von seinem Vermögen, die Verdauung zu begünstigen, verliert; da es aber in seiner chemischen Zusammensetzung hierdurch nicht verändert wird, trug ich kein Bedenken, mich dieser so gereinigten Substanz zur Elementaranalyse zu bedienen.

Der Stickstoff wurde vermittelst Platinsalmiak bestimmt nach der von Varrentrapp und Will angegebenen Methode.

Drei mit Kupferoxyd angestellte Analysen gaben folgende Resultate:

1) 0,127 Gr. Pepsin gaben 0,265 Kohlensäure und 0,065 Wasser;

2) 0,242 Gr. gaben 0,504 Kohlensäure und 0,124 Wasser;

3) 0,291 Gr. gaben 0,607 Kohlensäure und 0,148 Wasser.

Die Resultate dieser drei Analysen, nach Procenten berechnet, geben:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	57,896	57,585	57,675
Wasserstoff	5,686	5,651	5,637.

Um den Stickstoff zu bestimmen, machte ich eine Analyse

mit 0,147 Gr. Pepsin, welche 0,489 Gr. Platinsalmiak gaben, eine Menge, welche, nach p. C. berechnet, 21,088 Stickstoff entspricht.

Nimmt man das Mittel von den Resultaten der beschriebenen Versuche, so würde das Pepsin zusammengesetzt sein aus:

Kohlenstoff	57,718
Wasserstoff	5,656
Stickstoff	21,088
Sauerstoff	15,538
	100,000.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass das Pepsin nicht mit dem geronnenen Albumin identisch ist, wie man anfangs glaubte.

Das reine Pepsin ist von einer gelblich-weissen Farbe, löslich in Wasser, hat einen eigenthümlichen animalischen Geruch, einen widerlichen Geschmack und wird an der Luft nicht feucht.

Die Verbindung des Pepsins mit der Salzsäure und sein Verhalten gegen die Alkalien ist schon von Wasmann beschrieben worden.

Um die Verbindung des Pepsins mit der Salpetersäure darzustellen, schlug ich das Pepsin aus seiner Auflösung in Wasser durch salpetersaures Quecksilberoxydul nieder. Nachdem der Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt worden war, wurde das Pepsin mit Alkohol niedergeschlagen, in der Form eines gelblichen Pulvers. Dieses Pulver hat eine schwach saure Reaction und unterscheidet sich von reinem und essigsaurem Pepsin durch einen eigenthümlichen starken Geruch, wenn es in Wasser gelöst ist. Es unterscheidet sich von diesem noch dadurch wesentlich, dass es an der Luft feucht wird und völlig zerfliesst. Die Absorption der Feuchtigkeit der Luft ist so stark, dass es unmöglich wird, diesen Körper in trocknem Zustande länger als eine halbe Stunde zu erhalten, wodurch man verhindert wird, eine genaue Analyse zu machen.

Ich untersuchte noch das Pepsin in Bezug auf seine Eigenschaft, die Verdauung zu befördern.

Es ist genug bekannt, dass Salzsäure, fast zum Sieden

erhitzt, das Albumin ungefähr auf dieselbe Weise löst als das Pepsin bei einer Temperatur von 25°C. Die Einwirkung des Pepsins scheint daher der einer höhern Temperatur analog zu sein, welche natürlicher Weise im Magen sich nicht vorfinden kann. Die Säure ist demnach das Lösungsmittel der Nahrungsmittel, während das Pepsin nur dazu dient, die vorher unlöslichen Substanzen in den löslichen Zustand überzuführen, wie diess schon Berzelius angenommen hat. Man könnte daher die Wirkung des Pepsins bei der Verdauung mit dem Verhalten der Diastase vergleichen, welche die Stärke in Zucker umwandelt, ohne dass sie selbst eine Veränderung erleidet.

Folgender Versuch scheint diese Ansicht zu unterstützen: 2 Gran Pepsin, in verdünnter Salzsäure gelöst, wurden mit einigen Stücken gekochtem Rindfleisch zusammengebracht bei einer Temperatur von 38°C. Nach Verlauf einiger Stunden wurde das Fleisch durchsichtig an den Rändern, und bald darauf war es völlig gelöst. Ich brachte neue Stücken Fleisch hinzu, bis die letzten Stücken ungelöst blieben. Nachdem ich die Masse mit Wasser behandelt hatte, bewirkte ich mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Dieser wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und bis zur Sirupsdicke eingedampft. Durch Alkohol schlug ich 1,98 Gran Pepsin nieder, welches seine Eigenschaft, die Zersetzung zu bewirken, nicht verloren hatte.

Die Verminderung der Gewichtsmenge des angewandten Pepsins von 2 Gran auf 1,98 ist so gering, dass man sie gleich Null rechnen kann.

Da man die ganze Quantität Pepsin, welche man zu einem Verdauungsversuche angewandt hat, wiederfindet und mit ihr neue Verdauung hervorbringen kann, so scheint mir dieses Resultat zu beweisen, dass das Pepsin blos zur Umsetzung der Nahrungsmittel in den löslichen Zustand dient, ohne dass es selbst eine Veränderung erleidet.

Da man bei diesen Verhältnissen mit Recht das Pepsin als das Princip der Verdauung betrachten kann, so muss man fragen, ob es nicht möglich sei, von diesem Körper Anwendung in der Medicin zu machen; aber die von einem Münchner

Arzt auf mein Ansuchen gemachten Versuche haben bis jetzt keine genügenden Resultate gegeben.

Ich habe versucht, das Pepsin aus dem menschlichen Magen auszuziehen. Zu diesem Zwecke behandelte ich die Magen zweier im Hospital zu München Verstorbenen 36 Stunden nach dem Tode. Der Niederschlag, welcher sich mit essigsaurem Bleioxyd bildete, betrug bedeutend weniger als der aus einem Schweinsmagen erhaltene. Während ich aus einem mit Wasser behandelten Schweinsmagen durch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag von 180 bis 200 Gran bekam, wog der Niederschlag aus zwei Menschenmagen nicht mehr als 27 bis 29 Gran. Dieser in Wasser vertheilte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die bis zur Sirupsdicke eingedampfte Flüssigkeit trübte sich kaum mit Alkohol. Die Menge des aus zwei Menschenmagen ausgezogenen Pepsins war zu gering, um durch das Gewicht bestimmt zu werden. Ein einziger Schweinsmagen dagegen gab wenigstens 4 bis 5 Gran Pepsin. Es scheint demnach das Pepsin durch Krankheit der Menge nach verringert zu werden. Man kann auch entgegnen, dass in den Magen dieser beiden Menschen das Pepsin durch die Fäulniss zersetzt worden sei, aber ich habe zwei Schweinsmagen zwei Tage lang der Luft ausgesetzt und doch noch über 2 Gran Pepsin daraus gewonnen.

Das aus dem Magen eines Schafes ausgezogene Pepsin besass nur in einem schwachen Grade die Eigenschaft, die Verdauung zu begünstigen, es besass eine hellere Farbe und hatte nicht den eigenthümlichen Pepsingeruch.

Das Wasser, welches auf einem frischen Schafsmagen zwei Tage gestanden hatte, gab mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, welcher 124,93 Gran wog, mit 40,328 p. C. Bleioxyd. Alkohol schlug daraus 2,7 Gran Pepsin nieder.

Da es interessant sein wird, das Pepsin anderer Thiere zu untersuchen, so bin ich Willens, meine Versuche über diesen Gegenstand fortzusetzen.

VI.

Untersuchungen über die chemische Classification der organischen Substanzen.

Von

CH. GERHARDT.

(Fortsetzung der in Bd. XXVII. S. 464 abgebrochenen Abhandl.)

Experimenteller Theil.

V.

Zusammensetzung des Baldrianöles; Baldrianreihe; Campherreihe.

Das Oel aus der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis, V. Phu*) wurde von Ettling*) und von E. Kraus**) analysirt. Der erstere Chemiker weist ihm die Zusammensetzung des Terpentinöles an, der andere betrachtet es als das Oxyd eines mit diesem Oele isomerischen Kohlenwasserstoffes, dessen Zusammensetzung ist:

$$C_{30}H_{48}+O.$$

Man braucht blos den Siedepunct des Baldrianöles aufzusuchen, um sich zu überzeugen, dass es nicht ein einzelner Stoff ist, denn es fängt gegen 160° zu sieden an und erhitzt sich nach und nach bis zu 200° und darüber, ohne sich merklich zu verändern. Es hat übrigens diesen Charakter mit den meisten natürlichen ätherischen Oelen gemein, welche bekanntlich Gemenge von zum wenigsten zwei eigenthümlichen Stoffen sind.

In unserer Abhandlung über die ätherischen Oele***) haben wir, Cahours und ich, ein Verfahren angegeben, durch das es uns gelungen ist, in mehreren ätherischen Oelen, und unter andern in dem Baldrianöle, die Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Oeles und eines Kohlenwasserstoffes darzuthun. Diese Zusammensetzung scheint von irgend einem Gesetze der Pflanzenphysiologie abzuhängen, denn man hat sie, fast nur mit wenigen Ausnahmen, bei der grössten Anzahl von den der

---

*) Annalen der Pharmacie. Th. IX. S. 40.

**) Chemie der organischen Verbindungen, von Löwig. Th. II. S. 45.

***) S. dieses Journal XXIII. 321.

chemischen Untersuchung unterworfenen ätherischen Oelen beobachtet.

Das rohe Baldrianöl enthält ausser diesen beiden Stoffen drei andere, die nur Nebenbestandtheile sind und deren Menge nach dem Alter des Oeles und nach den Umständen, in die es versetzt wurde, variirt. Im frischen und rectificirten Zustande ist es neutral, durchsichtig und von einem nicht unangenehmen Geruche. Durch den Zutritt der Luft wird es verharzt und übelriechend, wegen der sich darin immer mehr bildenden Baldriansäure. Ein altes Oel ist immer sauer und dick. Am öftersten findet man darin eine campherartige Substanz, deren Bildung, wie ich sogleich beweisen werde, von der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Kohlenwasserstoff herrührt. Daher kommen auch die sehr beträchtlichen Variationen im Siedepuncte des Oeles.

Wenn man die Producte der Destillation des Baldrianöles fractionirt und die ersten Portionen der Einwirkung des schmelzenden Kali's in einer tubulirten Retorte unterwirft *), so geht ein vollkommen farbloses Oel über, dessen Geruch an den des Terpentinöles erinnert, nur angenehmer ist. Dieses Oel ist ein Kohlenwasserstoff, welcher weiter unten unter dem Namen Borneen beschrieben werden soll. Zugleich entwickelt sich Wasserstoffgas und das Kali hält das oxydirte Oel zurück, nachdem es dasselbe in Baldriansäure umgewandelt hat. Oft bedecken sich bei dieser Operation die Wände der Retorte mit einem farblosen und krystallinischen Sublimate, das einen Camphergeruch hat. Aber dieses Product wird nicht immer erhalten, denn es entsteht aus einer blos secundären Veränderung des Kohlenwasserstoffes.

Um das sauerstoffhaltige Oel im Zustande der Reinheit zu bekommen, muss man die letzten Producte der Destillation des Baldrianöles einige Zeit bei 200° erhalten, nachher sie in Eis erkalten lassen. Sie gerinnen alsdann, wenn sie ganz frei von Kohlenwasserstoff sind. Zwei oder drei Rectificationen reichten bei mir immer hin, um sie rein zu erhalten. Die Baldriansäure und die campherartige Substanz werden gewöhnlich durch die ersten Portionen mit fortgerissen, so dass man nicht nöthig

*) Siehe dieses Journal a. a. O.

hat, das Product mit kohlensaurem Natron zu waschen. Man muss blos Sorge tragen, die Destillation mit Schnelligkeit zu betreiben, oder, wenn man will, in einem Strome von Kohlensäure. Sonst hat man immer einen harzigen Rückstand.

Die analytischen Versuche, die ich sogleich anführen werde, wurden mit zu verschiedenen Zeitpuncten gekauften Oelen angestellt, und da sie sehr gut übereinstimmen, so habe ich alle Ursache, sie für genau zu halten.

Valerol.

Ich nenne so das in dem Baldrianöle enthaltene sauerstoffhaltige Oel.

Gewöhnlich ist es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sobald es aber bis auf einige Grad unter dem Nullpuncte erkaltet ist, so erhält es sich als farblose und durchsichtige Prismen bis zu 20 Grad und darüber. Bei grösserer Wärme werden die Krystalle flüssig und alsdann bleiben sie in diesem Zustande, bis man sie von Neuem erkalten lässt. Es scheint, dass das Valerol unter diesen Umständen eine Veränderung in der Molecülarstructur erleidet, welche seine chemische Constitution nicht afficirt, denn die Krystalle, lange zuvor, ehe sie schmelzen, verlieren ihren Glanz und werden undurchsichtig, ohne deswegen ihre Zusammensetzung oder ihre Eigenschaften zu verändern.

Das Valerol ist im reinen Zustande neutral und riecht nicht nach Baldrian. Sein Geruch ist schwach und gleicht dem des Heues. Der Luft ausgesetzt, wird es nach und nach sauer und nimmt alsdann den widrigen Geruch an, welcher die Baldriansäure charakterisirt. Zugleich wird es dick, indem es sich zum Theil verharzt.

Es ist leichter als Wasser, nicht sehr löslich in dieser Flüssigkeit, sehr löslich dagegen in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen.

Seine Zusammensetzung und seine chemischen Eigenschaften stellen es in dieselbe Reihe mit dem Fuselöle der Kartoffeln und dem Valerianaldehyd. Wirklich giebt es unter dem Einflusse des Kali's, wie diese beiden Substanzen, Baldriansäure. Wir werden sehen, dass diese Umwandlung ganz in Uebereinstimmung mit dem Gesetze des Zerfallens ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Valerol auf und färbt es blutroth. Setzt man zu dem Gemenge Wasser, so wird dadurch nicht alles Oel abgeschieden, sondern ein Theil bleibt in Auflösung und in Verbindung mit den Bestandtheilen der Schwefelsäure. Wenn man die wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei sättigt, so erhält man ausser schwefelsaurem Bleioxyd ein lösliches Bleisalz, welches beim Abdampfen das Aussehen von Gummi annimmt. Dieses valerolschwefelsaure Bleioxyd hat zugleich den süssen und zusammenziehenden Geschmack der Bleisalze und wird durch Schwefelsäure gefällt. Ich hatte unglücklicher Weise nicht genug Valerol zu meiner Verfügung, um ein anderes krystallisirbares valerolschwefelsaures Salz zu erzeugen.

Das Valerol absorbirt viel Ammoniakgas, es scheint aber mit ihm keine krystallisirte Verbindung zu erzeugen.

Bei der Behandlung mit einem Ueberschusse von Brom nimmt das Valerol eine dunkle grünbräunliche Farbe an und verdickt sich so weit, dass es pechartig wird. In der Kälte reagirt concentrirte Salpetersäure fast nicht auf das Valerol. Aber beim gelinden Erhitzen bildet sich ein gelbes Harz, das leichter als Wasser ist, während sich Dämpfe von Stickstoffoxyd entwickeln.

Das Valerol ist isomerisch mit dem Metaceton von Frémy und mit dem Mesityloxyd von Kane.

Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Stoffes:

I. 0,600 Gr. flüssiges Valerol gaben 1,610 Kohlensäure und 0,567 Wasser.

II. 0,396 Gr. flüssiges Valerol, das aus einem andern Oel ausgezogen worden war, gaben 0,825 Kohlensäure und 0,289 Wasser.

III. 0,455 Gr. einer andern Portion gaben 1,228 Kohlensäure und 0,421 Wasser.

IV. 0,305 Gr. Valerol, zweimal rectificirt und von den letzten Portionen der Destillation genommen, gaben 0,286 Wasser. Die Kohlensäure ging verloren.

V. 0,334 Gr. krystallisirtes Valerol gaben 0,900 Kohlensäure und 0,301 Wasser.

VI. 0,335 Gr. Valerolkrystalle gaben 0,906 Kohlensäure und 0,308 Wasser.

VII. 0,331 Gr. Valerolkrystalle gaben 0,868 Kohlensäure und 0,296 Wasser.

Diese Analysen leiten auf folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	73,18	73,52	73,60	—	73,47	73,75	73,73*)
Wasserstoff	10,49	10,49	10,30	10,41	10,31	10,21	10,20
Sauerstoff	16,33	15,99	16,10	—	16,32	16,04	16,07
	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00.

Die Formel $C_{12}H_{20}O_2$ fordert:

C_{12}	=	900,0	73,47
H_{20}	=	125,0	10,20
O_2	=	200,0	16,33
		1225,0	100,00.

Das siedende Kalihydrat greift das Valerol nicht merklich an. Aber die Wirkung ist sehr schnell, wenn man diesen Körper der Einwirkung des geschmolzenen Kali's unterwirft. Jeder Tropfen Valerol, welcher darauf fällt, wird fest, während zugleich eine Entwickelung von Wasserstoff erfolgt. Das auf diese Weise erzeugte Kalisalz ist ein Gemenge von Valerol und kohlensaurem Kali. Mineralsäuren entwickeln daraus den Geruch leicht zu erkennende Dämpfe von Baldriansäure.

Ich zersetzte eine gewisse Menge des auf diese Weise erhaltenen Kalisalzes durch concentrirte Schwefelsäure und sammelte die Dämpfe in einem Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Recipienten. Die Wände des Gefässes bedeckten sich mit in Wasser ausserordentlich löslichen Nadeln. Nachdem ich die Lösung einige Tage der Luft ausgesetzt hatte, damit der Ammoniaküberschuss sich verflüchtigen konnte, fällte ich mit salpetersaurem Silberoxyd. Es bildete sich ein weisser Niederschlag von baldriansaurem Silberoxyd, der am Lichte schnell schwarz wurde. Ich löste ihn in siedendem Wasser wieder auf, wo er sich beim Erkalten in sehr kleinen weissen Nadeln absetzte, welche ich sogleich vor dem Zutritte des Lichtes bewahrte.

*) Der Ueberschuss von Kohlenstoff, welchen man bei einigen dieser Analysen bemerkt, kommt ohne Zweifel von einer Beimengung von Kohlenwasserstoff her.

0,232 Gr. dieses Silbersalzes, bei 100° getrocknet, liessen im Glühen einen Rückstand von 0,121 vollkommen reinem metallischem Silber. Diess macht daher in 100 Theilen:

Silber 52,15.

Die Theorie giebt folgende Zusammensetzung des baldriansauren Silberoxyds an:

$$\begin{array}{lcll} C_{10} & = & 750,0 & \\ H_{20} & = & 112,5 & \\ Ag & = & 1375,0 & 52,13\,^{*)} \\ O_4 & = & 400,0 & \\ \hline & & 2637,5. & \end{array}$$

Die Umwandlung des Valerols in Baldriansäure durch Kaliydrat lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{12}H_{20}O_2 + 3H_4O_2 = C_2O_4 + C_{10}H_{20}O_4 + 3H_4.$$

Diese Art der Zersetzung stimmt ganz mit dem von mir aufgestellten Gesetze überein. Das Fuselöl der Kartoffeln und das Valerianaldehyd richten sich gleichfalls nach demselben bei ihrer Umwandlung in Baldriansäure, denn:

$$C_{10}H_{24}O_2 + H_4O_2 = C_{10}H_{20}O_4 + 2H_4;$$
$$C_{10}H_{20}O_2 + H_4O_2 = C_{10}H_{20}O_4 + H_4.$$

Wahrscheinlich steht das Valerol in demselben Verhältnisse zur Baldriansäure wie das Mesit-Aldehyd zur Essigsäure, denn man hat wirklich:

$C_6\ H_8\ O_2$ Mesit-Aldehyd,
$C_4\ H_8\ O_2$ Weinaldehyd,
$C_4\ H_8\ O_4$ Essigsäure,
$C_{12}H_{20}O_2$ Valerol,
$C_{10}H_{20}O_2$ Valerianaldehyd,
$C_{10}H_{20}O_4$ Baldriansäure.

Borneen.

Als ich vor einiger Zeit **) ankündigte, dass der Kohlenwasserstoff des Baldrianöles sich direct an der Luft oxydirte und als das Radical des Laurineencamphers betrachtet werden

*) Diess ist das von Marignac vorgeschlagene Aequivalent des Silbers (*Comptes rendus hebdomad.*). Das Resultat ist übrigens so ziemlich dasselbe (51,8) mit dem alten Atomgewichte von Berzelius.

**) S. dieses Journal XXVII. 194.

könnte, hatte ich mich durch mehrere Erscheinungen, die ich damals noch zu unvollständig studirt hatte, in Irrthum führen lassen. Dieses Carbür hält gewöhnlich sehr veränderliche Mengen einer campherartigen Substanz in Auflösung, die sich an den inneren Wänden der Fleschen absetzt, wenn die oberen Schichten der Flüssigkeit sich verdampft haben. In den zwei- oder dreimal rectificirten Proben kann man die Anwesenheit dieses Camphers oft in sehr geringer Menge entdecken, wenn man einen Tropfen davon auf ein Uhrglas bringt. Nach dem Verdampfen desselben bleibt ein krystallinischer Rückstand darauf zurück, dessen Bildung ich zuerst der Einwirkung der Luft zugeschrieben hatte. Jedoch gelingt es nach oft wiederholten Rectificationen und durch blosses Sammeln der ersten Producte, den Kohlenwasserstoff des Baldrianöles völlig von Campher zu reinigen. Geschmolzenes Kali entzieht, wie ich bereits erwähnt habe, das Valerol ganz.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz ist leichter als Wasser, ganz farblos und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Ihr Geruch kommt dem des Terpentinöles sehr nahe, nur dass er angenehmer ist. Ihr Siedepunct ist bei 160° constant bei einem Luftdrucke von 760 Mm.

Das Borneen absorbirt Chlorwasserstoffgas und erzeugt so eine krystallisirte Verbindung. Bei der Behandlung mit einem Ueberschusse von Brom wird es etwas weniger flüssig und färbt sich gelb, wobei es Bromwasserstoffdämpfe entwickelt.

Schmelzendes Kali greift es nicht an. Wenn man es aber einige Zeit über einer Kalilauge lässt und man destillirt nachher das Gemenge, so erhält man eine campherartige Substanz, dieselbe, welche sich zuweilen in dem Oele fertig gebildet vorfindet. Es begegnete mir oft, dass ich die ganze Flüssigkeit auf diese Weise in Campher umwandelte. Ein andres Mal war die Umwandlung nicht so vollständig. Die Anwendung von Alkohol bei dieser Bereitung begünstigt die Reaction sehr. Ich setze genug davon zu dem Gemenge zu, um das ätherische Oel aufzulösen, und lasse es einige Tage stehen. Giesst man alsdann viel Wasser darauf, so begeben sich reichliche Flocken von Campher auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Die auf diese Weise erhaltene campherartige Substanz

zeigt alle Charaktere des festen Borneocamphers, welcher neulich von Pelouze studirt worden ist *).

Gewöhnliche Salpetersäure reagirt nicht auf das Borneen, durch Erhitzen wird aber die Reaction heftig. Rauchende Salpetersäure greift es lebhaft an, indessen erfolgt die Reaction nicht so augenblicklich wie mit Terpentinöl. Sie findet bei einer Temperatur von 0° nur nach einem Zusammensein von einer oder zwei Secunden statt. Das Gemenge entwickelt viel Dämpfe von Stickstoffoxyd und wird gelb. Wenn man es nachher mit kohlensaurem Natron sättigt, so wird es unter Entwickelung eines Geruches von Laurineencampher braun. Beim Destilliren des Gemenges kann man eine reichliche Portion von diesem letzteren Körper sammeln. Jedoch ist zu bemerken, dass das vollkommen reine Borneen letzteren Körper nicht gegeben hat, und da nach Pelouze's Versuchen der Borneocampher sich unter dem Einflusse der Salpetersäure in Laurineencampher umwandelt, so ist es einleuchtend, dass die Oxydation nicht direct erfolgt, wie ich nach meinen ersten Versuchen angenommen hatte. Uebrigens würde diess das erste Beispiel von reiner und einfacher Oxydation eines Kohlenwasserstoffes sein und ich weiss nichts davon, dass dieser Fall schon vorgekommen wäre. Pelouze sagt zwar, dass der flüssige Borneocampher ($C_{20}H_{32}$), sich selbst in einem nicht gut verschlossenen Gefässe überlassen, sich mit grosser Schnelligkeit oxydirt habe und $C_{20}H_{32}O_4$ geworden sei. Er setzt aber auch hinzu, dass er zu wenig Borneoöl zu seiner Verfügung gehabt habe, um diese Substanz umfassend studiren zu können. Wenn ich mich nicht irre, so hat Pelouze, wie ich, den in dem flüssigen Campher aufgelösten oder den auf Kosten dieses und der Feuchtigkeit gebildeten festen Campher für ein Product der atmosphärischen Oxydation gehalten; denn die von ihm seinem Kohlenwasserstoffe gegebenen Charaktere stimmen so gut mit denen meines Productes überein, dass ich an ihrer Identität nicht zweifeln kann. Ich habe alle Ursache zu glauben, dass dieses Product der Oxydation nur fester Campher von Borneo war, der noch ein wenig feucht war und sich

*) S. dieses Journal XXII. 379.

in Folge der Verdampfung des flüssigen Theiles an den Wänden der Flasche abgesetzt hatte.

Eine vollkommen trockene und campherfreie Portion von Borneen wurde 15 Tage lang in Sauerstoff über Quecksilber ausgesetzt. Ich entdeckte nach dieser Zeit nicht die geringste Spur von Campher darin.

Folgende Analysen wurden mit verschiedenen Exemplaren von Borneen angestellt:

I. 0,500 Gr. gaben 0,529 Wasser und 1,580 Kohlensäure;

II. 0,400 Gr. derselben Substanz gaben nach einer zweiten Rectification 1,272 Kohlensäure und 0,425 Wasser.

Bei Bezugnahme auf diese beiden Analysen müsste man Sauerstoff in der Substanz annehmen, denn wirklich geben sie:

	I.	II.
Kohlenstoff	86,18	86,95
Wasserstoff	11,75	11,80
Sauerstoff	2,07	1,25
	100,00	100,00.

Ich bemerkte aber später, dass der Sauerstoff von einer gewissen Menge von Borneol*) herrührte, das in der analysirten Substanz in Auflösung geblieben war, denn sie hatte beim Verdunsten einen geringen Rückstand von diesem Campher gelassen.

Zwei andere Exemplare, die mit vieler Sorgfalt mehrere Male rectificirt worden waren, leiteten auf folgende Verhältnisse:

I. 0,314 Gr. gaben 1,014 Kohlensäure und 0,336 Wasser;

II. 0,304 Gr. gaben 0,982 Kohlensäure und 0,324 Wasser.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	88,06	88,09
Wasserstoff	11,88	11,84
	99,94	99,93.

Die Formel $C_{20}H_{32}$ fordert:

C_{20}	= 1500,0	88,23
H_{32}	= 200,0	11,77
	1700,0	100,00.

*) Dieser Stoff enthält dieselbe Menge von Wasserstoff in 100 Theilen.

Diese Formel stimmt völlig mit der Dichtigkeit des Dampfes der Substanz überein. Folgendes sind die Data des letzteren Versuches:

Temperatur der Luft	15°
Luftdruck	767 Mm.
Temperatur des Dampfes	215°
Druck nach Verschliessung des Ballons	767 Mm.
Ueberschuss von dem Gewichte des Ballons	0,595 Gr.
Rauminhalt des Ballons	381 Cb. C.
zurückbleibende Luft	30 Cb. C.

Hieraus leitet man ab*):

Gewicht des Litre Dampf	5,984 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	4,60 —

Die Formel $C_{20}H_{32}$ giebt:

$C_{20} = 15,40$

$H_{32} = 2,198$

$\frac{17,598}{4} = 4,66.$

Martius und Ricker beschrieben im Jahre 1839 **) ein Campheröl, das wie der später von Peloüze untersuchte Campher von *Dryobalanops camphora* herrührte. Wenn man ihre Arbeit mit Aufmerksamkeit liest, so bemerkt man, dass sie durchaus dieselben Substanzen wie der letztere Chemiker unter den Händen hatten, aber ohne die wirkliche Natur derselben zu erkennen. Wirklich haben sie mit dem in dem Oele abgesetzten festen Theile keine Analyse angestellt, weil sie denselben für gewöhnlichen Laurineencampher hielten. Sie beschränkten sich auf die Analyse des flüssigen Theiles, welchen sie als ein eigenthümliches Oxyd betrachteten, das weniger oxydirt sei als der Laurineencampher und dessen Zusammensetzung ist:

$C_{30}H_{32}O_2$.

Berzelius***) theilt die Meinung dieser Herren, denn

*) Bei diesen Berechnungen wurde als Coëfficient der Ausdehnung der Luft die Zahl 0,00365 und als Coëfficient der Ausdehnung des Glases $\frac{1}{35000}$ gebraucht.

**) Pharmaceutisches Centralblatt. 1839. S. 96.

***) Berzelius's Jahresbericht. 1841.

sie stimmt mit der Theorie der Radicale überein, in dem Sinne, dass das Campheröl und der feste Laurineencampher Oxyde desselben Radicals sein würden. Liebig nimmt sie auch an. Macfarlane*) ist zu denselben Resultaten wie Martius und Ricker gelangt.

Nach meiner Meinung sind diese Chemiker völlig im Irrthume. Die Versuche von Martius und Ricker sind ungenau, und Peloüze hat allein die wahre Constitution des Camphers von Borneo (oder von Sumatra) ermittelt.

Zu bemerken ist, dass die in der Abhandlung der deutschen Chemiker enthaltenen drei Analysen unter einander nicht übereinstimmen. Denn die erste gab 1 p. C. Kohlenstoff mehr als die zweite **). Dieser Unterschied ist zu bedeutend, als dass er einer unvollständigen Verbrennung zugeschrieben werden könnte, denn die ätherischen Oele verbrennen im Allgemeinen sehr leicht. Der Sauerstoff, den diese Verbrennungen gaben, kommt offenbar von einer gewissen Menge von festem Campher her, der von dem flüssigen Oele in Auflösung gehalten wird, wie diess mir bei meinen ersten Analysen des Borneens begegnete. In der That bleiben, wenn man von der ersten Analyse den Kohlenstoff und den Wasserstoff abzieht, die erforderlich sind, um mit der Differenz (mit dem Sauerstoff) festen Campher von Borneo zu bilden, die Elemente des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in dem Verhältnisse des flüssigen Borneocamphers zurück ***).

---

*) Annalen der Pharmacie. Th. XXVII. S. 71.

**) Die Formel $C_{20}H_{32}O$ würde Kohlenstoff 83,3, Wasserstoff 11,1 (Atomgewicht des Kohlenstoffes = 75) erfordern. Die Analyse gab 82,6 — 81,6 — 81,9 Kohlenstoff und 11,4 — 11,3 — 11,4 Wasserstoff.

***) Wenn man als Basis die erste Analyse von Martius und Ricker (die, welche den meisten Kohlenstoff gab) annimmt, so hat man:

Kohlenstoff 82,6
Wasserstoff 11,4
Sauerstoff 6,0.

Nach der Formel $C_{20}H_{36}O_2$ verbinden sich 200 Sauerstoff mit 225 Wasserstoff und 1500 Kohlenstoff, folglich 6,0 Sauerstoff mit 6,7 Wasserstoff und 45,0 Kohlenstoff. Wenn man diese letzteren Zahlen von den Resultaten der Analyse abzieht, so bleiben 4,7 Wasserstoff und 37,6 Kohlenstoff, d. h. 11,3 Wasserstoff und 88,7 Kohlenstoff in 100

Daher ist das Campheröl von Martius und Bleker nur ein Gemenge von festem Campher und flüssigem Campher von Borneo. Alle von diesen Herren angegebene Reactionen stimmen mit meiner Meinung überein.

Borneol.

Die Benennung Campher ist auf eine so grosse Anzahl von Substanzen angewandt worden, die oft hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften durchaus nicht zusammenpassen, dass ich dem festen Borneocampher einen besondern Namen geben zu müssen geglaubt habe. Die Endung *ol* passt sehr gut auf flüssige oder feste sauerstoffhaltige ätherische Oele, und ich habe mich derselben schon zur Bezeichnung der sauerstoffhaltigen Stoffe des römischen Kümmelöles und des Baldrianöles bedient. Bekanntlich ist die Endung *ène* in Frankreich zur Bezeichnung der Kohlenwasserstoffe und der von ihnen abgeleiteten Körper bestimmt. Daher will ich den von *Dryobalanops camphora* (Borneocampher, Sumatracampher) herkommenden festen Campher „*Borneol*" nennen, auf dieselbe Weise, wie ich den von demselben Baume, so wie vom Baldrian herkommenden flüssigen Kohlenwasserstoff Borneen genannt habe.

Wir haben weiter oben gesehen, wie das Borneen sich in Folge der Aufnahme der Bestandtheile des Wassers in Borneol nach folgender Gleichung umwandelt:

$$C_{20}H_{32} + H_2O_2 = C_{20}H_{36}O_2.$$

Diese Reaction stimmt mit dem Gesetze des Zerfallens überein. Es würde nicht der Fall sein, wenn das Borneen sich nur H_2O aneignete. Pelouze hat bemerkt, dass das Borneol unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure ebenfalls H_4O_2 abtritt, um Kohlenwasserstoff zu werden. Ich will hierbei erinnern, dass wir, Cahours und ich, in dem römischen Kümmelöle einen Kohlenwasserstoff gefunden haben, den Dumas durch wasserfreie Phosphorsäure und Laurineencampher künstlich erhielt. Zwischen diesen beiden Körpern findet dasselbe Verhältniss in ihrer Zusammensetzung, wie zwischen dem Borneen und Borneol statt. Wirklich hat man:

Theilen, was so ziemlich die Zusammensetzung des flüssigen Camphers von Borneo $C_{20}H_3$ ist.

Cymen (in dem römischen Kümmelöle enthaltenes natürliches Product, das durch wasserfreie Phosphorsäure und Laurineencampher künstlich erhalten wird) $C_{20}H_{28}$

Laurineencampher $C_{20}H_{28} + H_4O_2$.

Borneen (flüssiger Borneocampher, Kohlenwasserstoff des Baldrianöles, der durch wasserfreie Phosphorsäure und festen Borneocampher künstlich erhalten wird) $C_{20}H_{32}$

Borneol (fester Borneocampher und fester Campher von Baldrianöl) $C_{20}H_{32} + H_4O_2$.

Die directe Aufnahme der Bestandtheile des Wassers durch das Borneen bei Anwesenheit von Feuchtigkeit bereitet nicht, dass das Borneol ein Hydrat ist, in dem Sinne, welchen man mit dieser Benennung verbindet. Denn man weiss aus den Versuchen von Delalande, dass der Laurineencampher selbst sich H_4O_2 aneignet, um sich in eine eigenthümliche Säure umzuwandeln, in welcher blos die Hälfte des auf diese Weise aufgenommenen Wassers durch ein Metalloxyd ersetzt werden kann, oder, um mich genau auszudrücken, in der blos die Hälfte des aufgenommenen Wasserstoffes gegen ein Metall ausgetauscht werden kann. Ja man hat sogar Unrecht, die direct durch Chlorwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffe, wie das Terpentinöl u. s. w., erhaltenen Verbindungen als chlorwasserstoffsaure Salze zu betrachten, denn die von diesen letzteren Körpern aufgenommene Chlorwasserstoffsäure ist auch ganz in dem Producte versteckt, wie das Wasser in dem Borneol. Aber eins ist beachtungswerth, dass, während in den sogenannten chlorwasserstoffsauren Kohlenwasserstoffen immer H_2Cl_2 = 1 Vol. oder ein Multiplum sich mit dem Kohlenwasserstoffe verbindet, diese Menge von Chlorwasserstoffsäure in den unter dem Einflusse des Wassers durch H_4O_2 = 1 Vol. oder ein Multiplum erzeugten Campherarten repräsentirt wird. Nach Blanchet und Sell enthalten die Krystalle des Terpentinöles $C_{20}H_{32} + H_4O_2$. Nach Dumas und Péligot enthalten die Krystalle von Terpentinöl, von Basilienöl und Cardamomumöl $C_{20}H_{44}O_6 = C_{20}H_{32} + 3H_4O_2$. Diese Thatsachen stimmen mit den in dem ersten Theile dieser Arbeit ausgesprochenen Ansichten überein.

Das Borneol gehört zu derselben Classe von Körpern.

Reine Krystalle sind klein, vollkommen durchsichtig, von einem Geruche nach gewöhnlichem Campher und Pfeffer zugleich, wie es Pelouze sehr gut ausdrückt. Es ist weniger flüchtig und schmilzt später als Lauraceencampher, wodurch es sich von dem letztern völlig unterscheidet. Ich habe es immer in sublimirtem Zustande analysirt, nachdem ich es so sehr als möglich zwischen doppelten Lagen von Fliesspapier ausgedrückt hatte, um es von dem flüssigen Kohlenwasserstoff zu befreien.

Folgende beide Analysen wurden angestellt, die eine mit einem zufällig bei der Rectification des Borneens über schmelzendem Kali künstlich erhaltenen Producte, und die andere mit einer aus Borneen und einer weingeistigen Kalilauge bereiteten Probe.

I. 0,324 Gr. gaben 0,924 Kohlensäure und 0,349 Wasser.
II. 0,304 Gr. gaben 0,865 Kohlensäure und 0,331 Wasser.

Diese Resultate lassen sich in 100 Theilen ausdrücken durch:

	I.	II.
Kohlenstoff	77,68	77,59
Wasserstoff	11,99	11,73
Sauerstoff	10,33	10,68
	100,00	100,00.

Die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ fordert

C_{20}	= 1500,0	77,9
H_{36}	= 225,0	11,7
O_2	= 200,0	10,4
	1925,0	100,0.

Die künstliche Umwandlung des Borneens in Borneol unter dem Einflusse des Wassers ist um so merkwürdiger, als nach dem, was andere Schriftsteller *) sagen, der *Dryobalanops camphora*, während er jung ist, fast reinen flüssigen Campher (Minnia Capuhr der Einwohner von Sumatra) absondert, und festen Campher (Capuhr Barruhs) nur im vorgerückteren Alter erzeugt. Man wird daher natürlich zu der Annahme ge-

*) Natürliche und bürgerliche Beschreibung der Insel Sumatra, von W. Marsden. Aus dem Englischen übersetzt. Leipzig 1785. S. 161.

leitet, dass der letztere das Resultat einer während der Vegetation bewirkten Umwandlung in ein Hydrat auf Kosten einer gewissen Menge von Wasser ist.

Ich bin sehr geneigt zu glauben, dass der von Winckler in dem Cubebenöle beobachtete feste Campher, der von Aubergier *) analysirt wurde, gleichfalls nichts Anderes als Borneol ist.

Laurineencampher.

Cahours und ich haben schon im Jahre 1840 die Bildung dieses Camphers (*Laurus camphora*) aus dem Baldrianöle durch Behandlung desselben mit rauchender Salpetersäure und Sättigen des Productes mit kohlensaurem Natron bemerkt. Ich erinnere mich, damals Dumas mehrere Grammen des auf diese Weise erhaltenen Camphers überreicht zu haben. Ich habe seitdem bei Fortsetzung des Studiums dieser Reaction bemerkt, dass dieser Körper nicht das Resultat einer directen Oxydation ist, wie wir anfangs geglaubt hatten, dass er sich aber immer aus einem Borneol in Auflösung enthaltenden Oele erzeugt.

Pelouze hat bemerkt, dass, wenn man festes Borneoöl mit Salpetersäure von mittlerer Stärke sieden lässt, sich reichliche röthliche Dämpfe entwickeln, während eine Flüssigkeit von öligem Aussehen auf der Säure schwimmt. Wird Wasser mit dieser Art von Oel zusammengebracht, so fällt es weisse Flocken daraus, welche den Geruch von gewöhnlichem Campher in seiner ganzen Bestimmtheit haben. Wirklich ist es derselbe Körper mit allen ihn charakterisirenden Eigenschaften.

Folgende Gleichung, nach der die Reaction erfolgt, ist mit dem Gesetze des Zerfallens in völliger Uebereinstimmung:

$$C_{20}H_{36}O_2 + 2N_2H_2O_6 = C_{20}H_{32}O_2 + 2H_4O_2 + 2N_2O_4.$$

Folgendes ist die Analyse des erhaltenen Camphers, welcher mit Salpetersäure und aus dem Baldrianöle dargestelltem Borneol erzeugt war:

0,334 Gr. gaben 0,960 Kohlensäure und 0,325 Wasser.

*) *Revue scientifique. IV. 220.*

Diess macht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,3
Wasserstoff	10,8
Sauerstoff	10,9
	100,0.

Die Theorie erfordert:

C_{20}	=	1500,0	78,8
H_{32}	=	200,0	10,6
O_2	=	200,0	10,6
		1900,0	100,0.

Borneol und Laurineencampher haben, wie man sieht, dasselbe Verhältniss hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Bildung, wie Alkohol und Aldehyd.

Folgende Tabelle stellt die hauptsächlichsten Gattungen der *Campherreihe* dar, so wie ich sie in meine Classification aufnehmen will:

leitet, dass der letztere das Resultat einer während der V tation bewirkten Umwandlung in ein Hydrat auf Kosten gewissen Menge von Wasser ist.

Ich bin sehr geneigt zu glauben, dass der von Wint in dem Cubebenöle beobachtete feste Campher, der von Ar gier *) analysirt wurde, gleichfalls nichts Anderes Borneol ist.

Laurineencampher.

Cahours und ich haben schon im Jahre 1840 di dung dieses Camphers (*Laurus camphora*) aus dem Ba öle durch Behandlung desselben mit rauchender Salpe und Sättigen des Productes mit kohlensaurem Natron be Ich erinnere mich, damals Dumas mehrere Grammen d diese Weise erhaltenen Camphers überreicht zu haben. Ic seitdem bei Fortsetzung des Studiums dieser Reaction ti dass dieser Körper nicht das Resultat einer directen Ox ist, wie wir anfangs geglaubt hatten, dass er sich aber aus einem Borneol in Auflösung enthaltenden Oele erze

Pelouze hat bemerkt, dass, wenn man festes Born Salpetersäure von mittlerer Stärke sieden lässt, sich rö röthliche Dämpfe entwickeln, während eine Flüssigkeit v gem Aussehen auf der Säure schwimmt. Wird Wasser ser Art von Oel zusammengebracht, so fällt es weisse F daraus, welche den Geruch von gewöhnlichem Campher in ganzen Bestimmtheit haben. Wirklich ist es derselbe K mit allen ihn charakterisirenden Eigenschaften.

Folgende Gleichung, nach der die Reaction erfo mit dem Gesetze des Zerfallens in völliger Uebereinstim

$$C_{20}H_{36}O_2 + 2N_2H_2O_6 = C_{20}H_{32}O_2 + 2H_4O_2 + 2N_2O_4.$$

Folgendes ist die Analyse des erhaltenen Camphers, cher mit Salpetersäure und aus dem Baldrianöle darge Borneol erzeugt war:

0,334 Gr. gaben 0,960 Kohlensäure und 0,325 Wa

*) *Revue scientifique. IV. 220.*

es macht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,3
Wasserstoff	10,8
Sauerstoff	10,9
	100,0.

Theorie erfordert:

C_{20}	=	1500,0	78,8
H_{32}	=	200,0	10,6
O_2	=	200,0	10,6
		1900,0	100,0.

neol und Laurineencampher haben, wie man sieht, das-
rhältniss hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Bil-
le Alkohol und Aldehyd.

---

gende Tabelle stellt die hauptsächlichsten Gattungen der
reihe dar, so wie ich sie in meine Classification auf-
will:

Camphergruppe.

Namen der Gattungen.	Bekannte Arten.	Bildungsverhältnisse der Gattungen gegen einander.	Bildungsart der Gattungen.
1. *Camphol* oder Laurineencampher $C_{20}H_{32}O_2$	Sechsf.-Chlor-Camphol, abgeleitet von der Substanz von Claus, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{20}O_2\\Cl_{12}\end{matrix}\right.$	Die Gattung Borneol verliert H_4	Natürliches Product des *Laurus camphora*, künstlich erhalten durch Borneol und Salpetersäure.
2. *Cymen*, $C_{20}H_{28}$	Einzige Art	Die Gattung Camphol verliert H_4O_2	Natürliches Product des *Cuminum cyminum*, künstlich erhalten durch Laurineencampher u. wasserfreie Phosphorsäure.
3. *Cymenschwefelsaure Salze*, $C_{20}H_{28},S_2O_6$	Cymenschwefelsäure und cymenschwefelsaure Metallsalze, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{26}S_2O_6\\M\end{matrix}\right.$	Die Schwefelsäure und die Gattung Cymen vereinigen sich unter Abscheidung von H_4O_2	Künstliches Product (Cahours u. Gerhardt), campherschwefelsaures Salz von Delalande.
4. *Borneen*, $C_{20}H_{32}$	Einzige Art	Die Gattung Borneol verliert H_4O_2	Natürliches Product v. *Dryobalanops camphora*, *Valeriana officinalis*, *V. Phu*, künstl. erhalten durch Borneol u. wasserfreie Phosphorsäure.
5. *Borneol*, $C_{20}H_{36}O_2$	Einzige Art	Die Gattung Borneen nimmt H_4O_2 auf	Natürliches Product v. *Dryobalanops camphora*, *Valeriana officinalis*, *V. Phu*, künstl. erhalten aus Borneen unter d. Einflusse des Wassers.
6. *Campholsaure Salze*, $C_{20}H_{36}O_4$	Campholsäure und campholsaure Metallsalze, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{34}O_4\\M\end{matrix}\right.$	Die Gattung Camphol nimmt H_4O_2 auf	Von Delalande mit Laurineencampher u. Kalihydrat erhalten.
7. *Camphersaure Salze*, $C_{20}H_{32}O_8$ (wird als zweibasisch betrachtet)	Camphersäure und camphersaure Metallsalze, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{28}O_8\\M_2\end{matrix}\right.$	Die Gattung Camphol nimmt O_8 auf	Directe Oxydation des Laurineencamphers durch Salpetersäure.
8. *Sogenannte wasserfreie Camphersäure*, $C_{20}H_{28}O_6$	Einzige Art	Die Gattung Camphorat verliert H_4O_2	Trockene Destillation der Camphersäure.

VI.

Zusammensetzung des Estragonöles; Identität der Dragonreihe und der Anisreihe.

Laurent hat zwei Formeln gegeben, um die Zusammensetzung des Estragonöles auszudrücken. Er betrachtete es anfangs *) als enthaltend:

$$C_{24}H_{32}O_2 = 4 \text{ Vol. Dampf.}$$

Einige Monate nachher, nachdem er die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf dieses Oel analysirt hatte, stellte er für dasselbe eine neue Formel auf **):

$$C_{32}H_{40}O_3 = 4 \text{ Vol. Dampf,}$$

ohne sich über die Beweggründe zu erklären, die ihn bewogen hatten, die erstere Formel zu verwerfen.

Es ist klar, dass sie beide nicht genau sein können. Am meisten fällt aber auf, dass die Dichtigkeit des Dampfes von dem Oele nach Laurent zugleich mit beiden übereinstimmt.

Als ich vorigen Sommer die Säuren der Dragonreihe bereitete, war ich erstaunt, bei ihnen die grösste Analogie zu sehen hinsichtlich der äusseren Charaktere mit denen, die Cahours schon aus dem Anisöle erhalten hatte. Nun stellt aber Laurent die Dragonsäure (krystallisirt, flüchtig, ohne sich zu zersetzen) dar durch die Formel:

$$C_{32}H_{30}O_{12}$$

und betrachtet sie als eine zweibasische Säure. Dies würde daher die erste Säure sein, welche 12 At. Sauerstoff in ihrem Molecüle enthält und flüchtig ist, ohne sich zu zersetzen, gewiss eine beispiellose Anomalie in der Geschichte der organischen Säuren. Nehmen wir aber die Hälfte dieser Formel an und betrachten wir die Dragonsäure als einbasisch nach dem Beispiele anderer Säuren, so haben wir die Formel:

$$C_{16}H_{15}O_6.$$

Dieser Ausdruck stimmt beinahe auf 1 At. Wasserstoff mit dem überein, welchen Cahours der Anissäure anweist ***). Ich schliesse demnach auf die chemische Identität der Dragon-

---

*) *Compt. rend. hebd. 1840. 1 semestre, No. 13.*

**) *Ibid. 1841. XII. No. 18.*

***) S. dies. Journ. XXIV. 318.

säure und der Anissäure. Aus demselben Grunde erkläre ich die Nitrodragonesinsäure für identisch mit der Anissalpetersäure. Cahours zeigte mir vorigen Herbst Producte, welche er seitdem durch die Einwirkung des Chlors und Broms auf die Anissäure erhalten hat, und ich bin überzeugt, dass sie ebenfalls dieselben Körper sind wie die von Laurent unter den Namen Chlorodragonesinsäure und Bromodragonesinsäure beschriebenen. Es ist zu bemerken, dass die Entdeckung der Anissäure und Anissalpetersäure weit älter ist als die der aus dem Esdragonöle von Laurent erhaltenen Producte.

Ich würde nicht diese Frage berührt haben, wenn die letzte Formel, welche Laurent beibehalten hat, um die Zusammensetzung des Esdragonöles auszudrücken, nicht den in dem ersten Theile dieser Arbeit aufgestellten Principien entgegen wäre. In der That ist eine ungerade Anzahl von Sauerstoffatomen in der das Aequivalent eines Körpers ausdrückenden Formel meiner Meinung nach durchaus unmöglich. Ich werde so lange bei dieser Meinung beharren, als bis durch Versuche mir das Gegentheil bewiesen worden ist.

Das Esdragonöl ist nicht ein einzelner Stoff, wie Laurent glaubt. Es macht, eben so wie die meisten bekannten ätherischen Oele, ein Gemenge von zum wenigsten 2 Stoffen aus, von denen der, welcher am wenigsten Flüchtigkeit besitzt, Sauerstoff enthält. Um den letztern zu erhalten, verfuhr ich wie bei dem Cuminol und dem Valerol, d. h. ich destillirte das rohe Oel, indem ich nur alle letzten Portionen sammelte und rectificirte, bis ihr Siedepunct auf demselben Thermometergrade sich hielt. Man erhält auf diese Weise ein Product, dessen Zusammensetzung constant ist.

Folgendes ist die Analyse eines auf diese Weise mit der grössten Sorgfalt bereiteten Exemplars:

0,328 Substanz gaben 0,972 Kohlensäure und 0,250 Wasser.

Diese Resultate lassen sich in 100 Th. ausdrücken durch:

Kohlenstoff	80,81
Wasserstoff	8,46
Sauerstoff	10,73
	100,00.

Nun ist diess aber genau die Zusammensetzung des festen Anisöles, so wie sie von Cahours bestimmt worden ist.

Die Rechnung fordert:

C_{20}	=	1500,0	81,08
H_{24}	=	150,0	8,10
O_2	=	200,0	10,82
		1850,0	100,00.

Der Geruch des Esdragonöles hat viel Aehnlichkeit mit dem des Anisöles. Jedoch kann ich nicht sagen, ob sie denselben sauerstoffhaltigen Stoff enthalten, da ich nicht genug Substanz hatte, um diese Untersuchungen fortsetzen zu können. Auf jeden Fall finden, wenn nicht Identität, doch zum wenigsten hinsichtlich des sauerstoffhaltigen Stoffes Isomerie und unter dem Einflusse der Salpetersäure ähnliche Reaction statt.

Uebrigens würde Laurent's Formel auch mit unserer Analyse übereinstimmen, denn sie fordert:

C_{32}	=	2400,0	81,35
H_{40}	=	250,0	8,47
O_3	=	300,0	10,18
		2950,0	100,00.

Laurent fand für die Dichtigkeit von dem Dampfe des Oeles die Zahl 6,157. Aber seine Formel fordert 8,12, die unsrige 5,09. Ich vermuthe, dass die Substanz sich während der Operation verändert hatte, wie es fast bei allen ätherischen Oelen der Fall ist, und ihm folglich ein zu hohes Resultat gegeben hatte. (Schluss folgt.)

VII.

Vorkommen der Modersubstanzen in Pflanzensäften.

(Aus einem Briefe des Herrn R. Hermann an Erdmann. Moskau den 20. November 1842.)

Ich habe eben die gewiss in vielfacher Beziehung folgenreiche Entdeckung gemacht, dass die Hauptmasse der extractiven Bestandtheile der Pflanzensäfte, mithin auch der officinellen Pflanzenextracte, aus Modersubstanzen besteht, und namentlich in diesen Säften unterschieden:

Humussäuren,
Modersatzsäuren,
Quellsatzsäuren,

Quellsäuren und
Humusextract.

Bei der jetzt so lebhaft angeregten Streitfrage über die Ernährung der Pflanzen wird diese Entdeckung hoffentlich den Ausschlag geben, da man unmöglich annehmen kann, dass diese in den Pflanzensäften enthaltenen Modersubstanzen nicht aus der Dammerde aufgesogen, sondern erst durch den Lebensprocess der Pflanzen aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser gebildet wurden.

Ich bitte Sie, diese Notiz zu publiciren; nächstens werde ich ausführlicher über diesen Gegenstand berichten.

VIII.

Ueber Infusorien.

In der Sitzung der Berliner Academie vom 31. October trug Herr Ehrenberg die ferneren Resultate der neuesten und seiner eigenen Untersuchungen des grossen Infusorienlagers der Lüneburger Haide vor.

Seitdem der Verf. 1837 die rein organische Natur des schneeweissen merkwürdigen Lüneburger Kieselerdelagers festgestellt hatte, sind von dem K. Hannöverschen Bergdepartement wissenschaftlich höchst dankenswerthe Untersuchungen der Mächtigkeit und Ausdehnung desselben angeordnet und ausgeführt worden. Um sich von der Natur dieser auffallend mächtigen Ablagerung und ihrem Zusammenhange mit der Bodenbildung eine klare Vorstellung zu machen, reiste der Verfasser in diesem Sommer selbst dahin. Das Resultat der Untersuchung ist folgendes:

Das Lager liegt unmittelbar unter den Häusern des einsamen Bauerhofes Oberohe, einige Stunden westlich von Ebsdorf in der recht eigentlichen Lüneburger Haide. Der Verf. erwartete eine Bodenbildung daselbst zu finden, welche einen begrenzten organischen Niederschlag von 40 Fuss Mächtigkeit irgendwie begünstigen konnte, daher entweder eine flache oder kesselartige Gestaltung des Landes, in der sich in langer Ruhe in einem Sumpfe oder unter einem Wasserspiegel dergleichen

erstaunenswerthe Massen von Wasserthierchen entwickeln konnten. Er fand es ganz anders.

Die Gegend bei Oberohe ist hügelig, aber nicht geschlossen. Der Gut selbst liegt in einem Thale, dessen sanfte Hügelwände sich allmählig wohl an 80 Fuss im Süden und Norden erheben, während Ost und West völlig breit geöffnet sind. Dicht an den Häusern fliesst ein kleiner Bach (die Ohe oder Sootrieth) in der Längsrichtung des Thales, den ein schmaler sumpfiger Wiesenraum begleitet.

Nicht im Grunde des Thales hat man zuerst das Lager entdeckt, sondern auf der Höhe eines im Süden gelegenen Hügels, und später hat es der Hofbesitzer (von der Ohe) auch unter seinem Gehöfe wiedergefunden.

Aus 70 Bohrversuchen, welche theils durch den Lüneburger landwirthschaftlichen Verein unter der Direction des Herrn Obersten von Hammerstein, grossentheils aber durch Beauftragte des Bergdepartements von Hannover ausgeführt wurden, hat sich festgestellt, dass die Ausdehnung des Infusorienlagers etwa 450 Ruthen in der Länge von Südwest nach Nordost und etwa 200 Ruthen in der Breite, die Mächtigkeit aber bis 40 Fuss beträgt, wovon oberhalb 14 bis 18 Fuss schneeweiss und darunter 22 Fuss graufarbig sind. Es liegt 1 bis 16 Fuss unter der sandigen Haidefläche. Die Sohle bildet ein grober Sand.

Reiche und wichtige officielle Nachrichten verdankt der Verf., durch Vermittelung des Herrn Regierungsraths von Hammerstein in Lüneburg, dem Hrn. Oberbergrath Jugler in Hannover, welcher die Güte gehabt, ihm den aufgenommenen Situationsplan der Gegend mit den Bohrungsstellen copiren zu lassen und zu wissenschaftlicher Benutzung zu übersenden. Der Verf. legte diese Nachrichten und Copie der Academie vor.

Hr. E. hat durch eigene Anschauung besonders 4 bisher unbekannte, sehr merkwürdige Eigenthümlichkeiten dieses Infusorienlagers festgestellt.

1. Das Lüneburger Infusorienlager ist kein organischer Absatz eines Wasserbeckens.

Die verdienstlichen Bohrversuche haben ergeben, dass das

Infusorienlager sich auf dem südlichen und nördlichen Thalrande des Ohebaches hinaufzieht, und diese Erhebung beträgt jederseits wohl nahe an 50 Fuss von der Thalsohle. Diese muldenförmige Bildung des Lagers ist aber nicht dadurch entstanden, dass der Bach den mittlern Theil allmählig ausgewaschen und fortgeschwemmt hat, dazu ist es auch viel zu breit, sondern es ist eine ursprüngliche Bildung; unter dem Bette des Baches selbst ist es ebenfalls noch ansehnlich, fast eben so wie an den Abhängen, mächtig. Wäre das Lager unter einer Wasserfläche gebildet, so würde es sich nicht muldenförmig, sondern horizontal abgesetzt haben, auch als Sumpfbildung würde es mehr das Thal als die beiden Hügelabhänge bedeckt haben.

2. Das Lüneburger Infusorienlager ist hie und da noch mit lebenden Thierchen erfüllt und kann mithin ganz ohne Wasserbedeckung entstanden sein.

Die einer Wasserbildung völlig ungünstige Form des Lagers regte den Verfasser an, irgend eine andere Erklärung der Bildung aufzusuchen. Er dachte zuerst an passive Anschwemmung, allein auch für diese Erklärung fand sich die Umgebung und Natur des Lagers nicht geeignet, und an einen vulcanischen Einfluss auf die Form des Lagers ist dort nicht zu denken. Beim Nachforschen über die beiden Zustände, den obern schneeweissen und den untern grauen, machte der Gutsbesitzer ihn darauf aufmerksam, dass die graue Schicht nicht ganz allein unten, sondern hie und da auch oben unmittelbar unter der Haidedecke vorkomme, und er holte ihm aus der Nähe seines Hauses eine Probe dieser obern grauen nassen Schicht. Der Verfasser erkannte sogleich an der hie und da selbst dem blossen Auge lebhaft grünen Farbe, dass diess offenbar lebende Thierchen sein mussten, und eine spätere Untersuchung mit dem Mikroskope bestätigte alsbald die Beobachtung im Detail. Auch in den schriftlichen Nachrichten des Herrn Oberbergraths Jugler findet sich bemerkt: „Ganz besonders interessant war es, die grüne Kieselerde in einigen Bohrlöchern gleich oben liegend anzutreffen. Anfangs hegte man die Vermuthung, dass dieses, da die grüne Erde das Liegende der weissen ist, die Grenzen der Ausdehnung sein könnten, doch

bestätigte sich dies keineswegs, da in dahinter liegenden Bohrlöchern wieder die weisse Erde über der grünen liegend angetroffen wurde."

Durch die in Berlin selbst unter den Häusern vorkommende Erscheinung von strichweise in der zwar feuchten, aber eigentlich wasserlosen Tiefe noch lebenden, wenn auch selten bewegten Kieselschalen-Thierchen erhält jenes Vorkommen in Oberohe ein Anhalten, und die gleichartige Erscheinung gewinnt also nur eine grössere Ausdehnung.

Dass sämmtliche Formen des Lüneburger Lagers jetztlebende sind, wurde schon 1837 vom Verf. ausgesprochen.

3. *Die schneeweisse Farbe des Lüneburger Infusorienlagers, und die Reinheit dieser zarten Kieselerde wird bedingt durch eine stete Circulation von Wasser in der obern Schicht.*

Es war eine der Aufgaben, welche sich der Verf. gestellt hatte, wo möglich doch einen Grund zu finden, der die überaus grosse, fast chemische Reinheit des Lüneburger Kieselmehles und die dadurch bedingte weisse Farbe erklären liesse. Die eigne Ansicht der Verhältnisse ergab sehr bald eine solche Möglichkeit. Von der Ohe selbst grub im Beisein des Verf. unmittelbar unter der dürren Haidedecke, welche etwa 1 Fuss mächtig darüber lag, auf der Spitze des südlichen Hügels (Thalrandes) im August dieses so dürren und heissen Jahres etwas von der weissen Kieselerde aus. Auch diese Probe war, aller Dürre und Höhe der Lagerung ungeachtet, so feucht, dass sie sich wie ein Schwamm ausdrücken liess. Von diesem Puncte aus ging das Lager, seiner Aussage nach, 40 Fuss mächtig in die Tiefe. In etwa 40 bis 50 Fuss Tiefe fliesst im Thalgrunde der Ohe-Bach, unter dem sich das Lager wegsenkt, um nördlich wieder anzusteigen. Es lag sehr nahe, an eine Capillaritäts-Wirkung zu denken, welche zunächst das Wasser des Ohe-Baches in dem obern Theile des Lagers auf die Anhöhen zieht. Verdunstung und Temperatur-Differenzen müssen nothwendig in diesem durch Capillarität von Wasser erfüllten grossen Lager innere Strömungen herbeiführen, und diese Strömungen mögen vollkommen hinreichend sein, die kleinen Kieselschalen, nach dem Absterben der Thierchen, von allem in Wasser auflösbaren Schleime zu reinigen und auch alle bei-

gemischten Pflanzenstoffe durch Auflösen zu entfernen. Vulcanische Hitze hat hier offenbar nie gewirkt.

Herr Ehrenberg bemerkt hierbei, dass auch in Toscana das durch Fabroni berühmt gewordene, fast eben so weisse Bergmehl von Santafiora, zufolge der Nachricht, welche der umsichtsvolle Naturbeobachter Prof. Santi in seinem *Viaggio al Montamiata* 1795 gegeben hat, dort als eine *nasse* thonartige Masse unter der Humusdecke liegt.

Dass das Infusorienlager das Wasser der Oberfläche nicht durchlasse, scheint nur bedingungsweise begründet.

4. Als bisher weniger beachtete Eigenthümlichkeit des Lüneburger Infusorienlagers ist endlich eine, wie es sehr deutlich scheint, durch dasselbe bedingte Quellbildung auf einer dürren Anhöhe zu betrachten.

Man ist schon darauf aufmerksam gewesen, dass dicht unter der Spitze des südlichen Hügels in einer Höhe von etwa 30 Fuss über der Thalsohle mehrere Einsenkungen sind, und die officiellen Berichte nennen dieselben Erdfälle. Diese Erscheinung hat Herrn Ehrenberg's Interesse besonders auch in Anspruch genommen. Er fand nämlich auf der Höhe des südlichen Thalrandes, wenige Fuss unter der höchsten Grube, 9 kesselartige flache Vertiefungen, mehrere voll Wasser, von etwa 20 bis 30 Schritt im Durchmesser und in etagirter Folge. Dass diese flachen, sehr auffallenden Vertiefungen oder kleinen Teiche keine einfachen Erdfälle, veranlasst durch das Zusammensinken des Infusorienlagers, sind, beweist ihre Anfüllung mit Wasser mitten in dem dürren Haidelande auf der Höhe des Thalrandes. Nie, sagte der Besitzer des Grundes, von der Ohe, habe er diese Teiche so ohne Wasser gesehen, wie dieses Jahr, wo nämlich einige durchschritten werden konnten und nur sumpfig waren, während andere dennoch Wasser enthielten. Einer dieser Teiche sei über eine beständig rinnende Quelle.

Da das Infusorienlager über den Teichen dicht unter der dürren Haidedecke durch eine Grube entblösst vor Augen lag und nass war, da es ferner keinem Zweifel unterlag, dass den Bohrungen zufolge die ganze Bodenunterlage aller dieser Teiche bis auf grosse Tiefe eben das Infusorienlager selbst war, so war

augenscheinlich, dass die Quellen, welche diese 9 Teiche erfüllen, aus dem Infusorienlager ihre Nahrung nehmen.

Wäre nun die Capillarität des Bergmehls allein nicht hinreichend, unter irgend einem mitwirkenden saugenden Oberflächen-Verhältnisse das Wasser des Ohe-Baches durch das Lager sich oberhalb ergiessen zu lassen, so bliebe, der Localität nach, nur übrig, eine Druckwirkung von dem nördlichen höhern Thalrande so anzunehmen, dass diese unter dem Ohe-Bache weg, ohne Einwirkung desselben, in dem südlichen Thalrande das Wasser in dem Bergmehle empordränge, denn auf der Höhe des nördlichen Thalrandes sind in etwa halbstündiger Entfernung flache Sümpfe, welche, der seltenen Dürre dieses Jahres ungeachtet, noch Wasserflächen zeigten. Dieser Process würde dann die Reinigung des in Thätigkeit befindlichen Theils des Infusorienlagers als Nebenproduct herbeiführen.

Uebrigens bedingt das Infusorienlager keineswegs die Culturlosigkeit jenes Bodens, so wenig als der Sand. Es stehen auf dem Infusorienlager schöne starke Laub- und Nadelholz-Bäume als ganze Wäldchen, während ein anderer Theil mit dürrer Haide bedeckt ist, und zwar ist der quellenreiche Theil öde und der dürre bewaldet. Offenbar wirken ganz andere Verhältnisse auf jenen Haideboden ein. Der grosse Grundbesitz mit seiner Bequemlichkeit für Schafzucht mag nicht der letzte derselben sein, und die Furcht vor verhältnissmässig zu grossen Abgaben mag die mühsamere, überall mögliche Cultur wohl bisher verdrängt haben. Eine Beschlagnahme der weissen Kieselerde von Seiten des Fiscus würde ebenfalls dessen Anwendung und der Kenntniss seiner Verbreitung, wie der Verfasser glaubt, weniger günstig werden, da die Grundbesitzer sie dann verheimlichen und der Fiscus dieselbe unvortheilhaft oder nicht verwendet.

Hierauf theilte derselbe noch mit, *dass er auch aus dem Baggerschlamme des Hafens von Wismar gebrannte schwimmende Ziegelsteine gewonnen habe*, und zeigte Proben davon vor.

Derselbe legte auch der Classe einige Gläschen voll Kalkerde vor, die er aus jetztlebenden Entomostraceen bereitet hatte.

Es kommen besonders in England geognostische Verhältnisse vor, wo man ganze ausgedehnte Felsmassen verschiedener Epochen aus kleinen Schalen von Entomostraceen gebildet sieht. Diese Erscheinung hat, dem ersten Anblicke nach, etwas Fremdartiges für unsere jetzigen Entwickelungsverhältnisse dieser kleinen Thiere. Daher hat der Verfasser im verflossenen Sommer bei seinem Aufenthalte in Wismar an der Ostsee eine Gelegenheit zur Aufsammlung grosser Mengen fast einer und derselben Art solcher Thierchen, meist *Cypris concharea* und *Cytherina gibbera*, nicht unbenutzt gelassen. Er hätte leicht pfundweise solche kleine Schalen aus dem brakischen Hafenschlamme isoliren können. Die vorgelegte Quantität schien ihm aber hinreichend, die Aehnlichkeit der jetzigen und früheren Verhältnisse in Rücksicht auch auf diese Thierformen erkennen zu lassen. 760 wogen 1 Gran.

IX.

Ueber die Ausdehnung der Luft bei höheren Temperaturen.

Von

MAGNUS.

(Mittheilungen der Berl. Academie.)

Wenn man die Vergleichung der Ausdehnung zweier Körper vornehmen will, kommt es besonders darauf an, dass man beide genau derselben Temperatur aussetzt und dafür sorgt, dass auch beide diese Temperatur wirklich angenommen haben, bevor die Beobachtung vorgenommen wird. Die Herren Dulong und Petit haben diess dadurch zu erreichen gesucht, dass sie ein Oelbad anwandten, dasselbe durch Kohlenfeuer bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmten, darauf alle Züge des Ofens verschlossen, und so das Oelbad langsam erkalten liessen. Es tritt dann eine Constanz der Temperatur dadurch ein, dass das Oelbad während einer gewissen Zeit eben so viel

Wärme abgiebt, als es von dem Kohlenfeuer erhält. Während dieser Constanz der Temperatur stellten sie die Beobachtung an. Allein dieselbe kann nur annähernd stattfinden, denn das Oelbad kühlt sich fortwährend ab, und das Kohlenfeuer ändert seine Temperatur, selbst bei abgeschlossenem Luftzuge, fortwährend.

Der Verfasser hat deshalb eine andere Methode angewandt. Da es ihm aus früheren Versuchen bekannt ist, dass eine Lampe mit doppeltem Luftzuge während einer ziemlich bedeutenden Zeit, oft Stunden lang, dieselbe Wärme liefert, so wandte er dergleichen zum Heizen an, und es ist ihm gelungen, mittelst derselben selbst die Temperaturen, welche bis zum Kochpuncte des Quecksilbers hinaufgehen, während längerer Zeit constant zu erhalten.

Der Apparat, dessen er sich hierzu bediente, besteht aus einem Kasten von schwarzem Eisenblech, der von drei anderen Kästen, von ganz ähnlicher Beschaffenheit, so umschlossen ist, dass jeder derselben von dem andern $\frac{5}{8}$ Zoll entfernt und daher zwischen je zwei Kästen eine Luftschicht von dieser Stärke sowohl oben, als unten, als auf jeder Seite vorhanden ist. Die Kästen hängen in einander auf eisernen Lappen, so dass in dem untern Theile derselben jeder metallische Zusammenhang vermieden bleibt. Unter dem äussern Kasten befinden sich 10 Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge. In dem innern sind die zu erwärmenden Gegenstände angebracht.

Die Bestimmung der Ausdehnung der Luft geschah ganz so wie in der frühern Abhandlung des Verfassers über die Ausdehnung der Gase zwischen 0° und 100°. Es wurde auch bei diesen Versuchen nicht eigentlich die Ausdehnung, sondern die Elasticität der Luft gemessen. Hierzu wurde derselbe Apparat benutzt wie in der frühern Abhandlung. Eben so geschah das Trocknen der Luft und das Einbringen derselben in die für ihre Aufnahme bestimmte Röhre ganz wie bei den früheren Versuchen.

Die Ausdehnung des Quecksilbers wurde mittelst sogenannter Ausfluss-Thermometer bestimmt, von denen entweder zwei oder vier gleichzeitig derselben Temperatur ausgesetzt wurden als die Luft. Gewöhnliche Thermometer anzuwenden,

schien weniger zweckmässig. Denn da sie bis zur Temperatur des kochenden Quecksilbers hinaufreichen müssen, so fällt ihre Scale, wenn sie noch die Unterabtheilung eines Grades zu beobachten gestatten soll, ausserordentlich lang aus, und es wird dadurch sehr schwierig, stets ihre ganze Länge derselben Temperatur auszusetzen als die angewandte Luft. Dieser Uebelstand findet bei den Ausfluss-Thermometern nicht statt, ausserdem kann man dieselben von jeder beliebigen Grösse anwenden und dadurch die Schärfe der Anzeigen vermehren. Aber sie bieten eine andere Schwierigkeit dar, indem es sehr mühsam ist, sie vollkommen auszukochen; das Auskochen selbst ist zwar leicht, aber die Gewissheit zu erlangen, dass jede Spur von Luft oder Feuchtigkeit entfernt sei, ist nicht eben so leicht, und oft findet man dergleichen, selbst nachdem man die Thermometer vier- oder fünfmal hintereinander ausgekocht hat.

Der Verfasser hat drei Reihen von Versuchen angestellt, bei der zweiten und dritten Reihe waren die Ausfluss-Thermometer aus derselben Glasröhre gefertigt als die Röhre, welche die Luft enthielt. Es schien diess nothwendig, weil Herr Regnault in seiner Abhandlung *) über denselben Gegenstand einen besondern Werth hierauf legt. Die Resultate dieser beiden Reihen stimmen aber vollkommen mit denen der ersten Reihe.

In der folgenden Tafel sind die durch Interpolation aus Werthen sämmtlicher Reihen gefundenen Ausdehnungen enthalten und mit den durch die Herren Dulong und Petit gefundenen Zahlen zusammengestellt. Diese Herren haben nur eine Vergleichung zwischen der anscheinenden Ausdehnung des Quecksilbers und der absoluten Ausdehnung der Luft geliefert, und da sie die Ausdehnung der von ihnen benutzten Glassorte nicht mitgetheilt haben, so ist es nicht möglich, aus ihren Angaben die anscheinende Ausdehnung der Luft mit der des Quecksilbers zu vergleichen; der Verfasser hat auch diese Vergleichung hinzugefügt.

*) Dies. Journ. XXVI. 294.

Anscheinende Ausdehnung des Quecksilbers.	Ausdehnung der Luft.	Absolute Ausdehnung der Luft, nach: dem Verf.	Dulong u. Petit.
100°	100°	100°	100°
150	148,07	148,74	148,70
200	196,34	197,49	197,05
250	242,97	245,39	245,05
300	291,16	294,51	292,70
330	316,94	320,92	
360			350,00.

X.

Literarische Nachweisungen.

Ann. d. Phys. u. Chem. Von Poggendorff. 1842. No. 10.

Ueber relative mittlere Atomabstände. Von G. Karsten und F. Brunnow.

Ueber die Anwendung des Boraxglases zur quantitativen Analyse. Vom Grafen F. Schaffgotsch.

Ueber Sauerstoffentwickelung aus dem organ. Absatze eines Soolwassers. Von F. Wöhler.

Arch. d. Pharm. Von Brandes u. Wackenroder. Oct. 1842.

Chemische Notizen. Vom Prof. Runge.

Ueber Joduretum arsenici. Von H. Wackenroder.

Ueber den Brom- und Jodgehalt der Salinenmutterlaugen etc. Von Heine.

Chem. Untersuchung von Kochsalz. Von R. Brandes.

Ann. der Chem. und Pharm. Von Wöhler und Liebig. Sept. 1842.

Ueber den Kohlenstoffgehalt des Eisens u. seine Bestimmung. Von C. Bromeis.

Ueber die chem. Zusammensetzung der mensch. Knochen. Von Dr. Fredrichs.

Ueb. d. Constitution der unterphosphorigen Säure. Von A. Wurtz.

Ueber die Zusammensetzung des japanischen Wachses etc. Von B. Sthamer.

Untersuchung über die Oxydationsproducte des Wallraths durch Salpetersäure. Von Dr. Radcliff.

Ueber die Oxydation des Wachses durch Salpetersäure. Von Dr. Ronalds.

Ueber Elaterin. Von C. Zwenger.

Ueber ein neues Verfahren zur Unterscheidung und absoluten Trennung des Arsens vom Antimon in mit dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Metallspiegeln. Von Dr. R. Fresenius.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. H. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. II. Bd. 2. Liefr. (In der Reihe 8. Liefr.) Braunschweig, Fr. Vieweg.

J. S. T. Gehler's physikalisches Wörterbuch, neu bearbeitet von Gmelin, Littrow, Muncke u. Pfaff. X. Bd. 2. Abth. Waf—Win. Mit Kupfertaf. 10—34. Leipzig, bei E. B. Schwickert. 1842.

Journal für praktische medicinische Chemie, unter Mitwirkung des Vereins für physiologische und pathologische Chemie herausgeg. von Dr. Franz Simon, Privatdocenten an der Universität zu Berlin. Berlin, A. Hirschwald. (Beginnt im Januar 1843. Der Jahrgang wird in 8 Heften à 5 Bogen bestehen. Preis d. Jahrganges 4 Thlr.)

Dr. Thomas Graham's Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet vom Prof. Dr. J. Otto. 12. u. 13. Liefr. Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn. (Die 14. u. 15. Lieferung, welche fast im Drucke vollendet sind, beschliessen die „anorganische Chemie.")

The Annales of chymistry and practical pharmacy. Vol. I. No. 1—8. London. (Erscheint wöchentlich.)

Piobert, G., Artillerielehre. Theoretischer Theil. — Theorie der Verbrennung des Pulvers und seiner Wirkung in dem Feuerrohre, der Rakete und dem Holzgeschosse. Aus dem Französischen übersetzt von einem Artillerieofficier. Mit einer Steindrucktafel. gr. 8. Bonn, Marcus. 20 Ngr.

Haupt, E. Fr., Bemerkungen über den Unterricht in der Chemie auf Gymnasien. (Aus dem Neuen lausitzischen Magazin besonders abgedruckt.) gr. 8. Görlitz, Heinze u. Co. geh. 5 Ngr.

Der praktische Naturforscher. Von F. H. Waldmer, ausübendem Arzte in Bühl etc. 1. Abth.: Der Chemiker, mit 3 Steintaf. Karlsruhe, bei Macklot. 1842.

X.

Untersuchungen über die chemische Classification der organischen Substanzen.

Von

CH. GERHARDT.

(Schluss der S. 53 dieses Bandes abgebrochenen Abhandl.)

Experimenteller Theil.

VII.

Zersetzungsproducte der organischen Alkalien, des Chinin, Cinchonin, Strychnin, Piperin, Codein.

Es giebt wenig Substanzen, deren chemische Geschichte so unvollständig ist wie die der organischen Basen, da diese Körper nur in ihren Salzverbindungen gehörig studirt worden sind, und selbst in dieser Hinsicht kommen noch bei dem grössten Theile derselben Ungewissheiten vor. Diese Ungewissheiten sind seit der Berichtigung des Kohlenstoffatomes noch grösser geworden, denn die Pflanzenalkaloïde haben ein sehr hohes Atomgewicht und enthalten alle in ihrem Molecüle eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen. Ich glaube übrigens, dass, um die Zusammensetzung eines Körpers gehörig zu bestimmen, es nicht hinreichend ist, die Salzverbindungen desselben zu untersuchen, wenn seine chemische Natur es gestattet. Aber die beste Controle besteht darin, die Zersetzungsproducte desselben zu studiren. In dieser Richtung unternommene Untersuchungen sind, wie mir scheint, für die Wissenschaft nützlicher, weil sie zugleich dazu führen, die Reihen zu vervollständigen, indem sie auf der Scala der Körper isolirt dastehende Substanzen mit anderen bekannten Substanzen verknüpfen.

Diese Betrachtungen leiteten mich darauf, einige Versuche mit den Zersetzungsproducten der Pflanzenbasen nicht blos zu dem Zwecke zu machen, um ihre Formeln zu modificiren, welche mir durch die letzten Versuche von Regnault ganz fest gestellt zu sein schienen, sondern vielmehr um sie zerfallen zu machen,

oder um den Zustand der Isolirung aufzuheben, worin alle Chemiker sie gelassen hatten. Von allen Agentien schien mir das Aetzkali am meisten zu dieser Art von Versuchen geeignet, da seine Reactionsweisen bestimmt und völlig charakterisirt sind. Es hat ausserdem den Vortheil, dass es kein fremdartiges Element in die neuen Producte hineinbringt, so dass man immer mehr Hoffnung hat, Producte zu finden, die sich auch bei der Vegetation oder in der thierischen Oekonomie bilden, als wenn man solche Agentien, wie Chlor, Brom oder Salpetersäure anwendet. Wir haben weiter oben gesehen, wie das Oel von der Baldrianwurzel sich unter dem Einflusse des Kali's in Baldriansäure umwandelt, die sich in dieser Wurzel durch die Wirkung der atmosphärischen Luft selbst erzeugt.

Ich konnte diesen Untersuchungen nicht die ganze Ausdehnung geben, die ich gewünscht hätte, da ich dazu nicht genug Substanz besass. Sie beschränken sich daher auf das Chinin, das Cinchonin und das Strychnin. Dessenungeachtet scheinen mir meine Resultate die Geschichte der Pflanzenbasen um einige Schritte vorwärts zu bringen und den Weg anzuzeigen, den man bei Versuchen mit anderen Körpern derselben Art einzuschlagen hat.

Chinin.

Wenn man dieses Alkaloïd in einer Retorte mit einer Kalilauge erhitzt, die concentrirt genug ist, um beim Erkalten zu erstarren, so geht eine milchige Flüssigkeit über, die ein gelbliches Oel suspendirt enthält. Diese zeigt eine starke alkalische Reaction und besitzt den Geruch der St. Ignatiusbohnen. Sie löst sich leicht und ohne Rückstand in allen Säuren auf. Man erhält noch mehr davon, wenn man das Kali schmelzen lässt. Aber alsdann färbt sich, je nachdem die Masse ihr Wasser verliert, das Product, denn es destillirt für sich nicht über, ohne sich zu verändern. Es entwickelt sich bei dieser Reaction Wasserstoffgas. Der Rückstand wird schwarz, wenn man nicht das Wasser, in dem Maasse, dass es verdampft, ersetzt, und alsdann bemerkt man auch die Bildung von ein wenig Ammoniak. Dieses letztere Product ist indessen nur zufällig, denn man kann es vermeiden, wenn man die Hitze mässigt und die Masse im feuchten Zustande erhält.

Ich gebe dem auf diese Weise erhaltenen Oele den Namen

Chinolein. Es wird gleichfalls mit Cinchonin und Strychnin erhalten. Das Cinchonin ist selbst zur Bereitung desselben vortheilhafter als das Chinin.

Da das freie Chinin im krystallisirten und reinen Zustande sehr schwierig erhalten wird, so unterwarf ich seine Verbindung mit dem Platinchlorid einer vollständigen Analyse.

Platinchlorid-Chinin.

Liebig*) hat das in dieser Verbindung enthaltene Platin bestimmt. Er erhielt bei drei Bestimmungen auf 100 Theile Salz:

Platin 26,47 26,58 26,6.

Duflos hatte gefunden**):

Platin 25,8.

Liebig betrachtet diese Zahlen als sich auf das trockne Salz beziehend. Das ist aber nicht richtig, denn es enthält Krystallwasser.

Setzt man einer Auflösung von Chinin in einem geringen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure Platinchlorid zu, so bildet sich anfangs ein weiss-gelblicher flockiger Niederschlag, welcher durch Schütteln orangefarbig und körnig wird, sich auf den Boden des Gefässes setzt und sich an die Wände desselben anlegt. Dieser krystallinische Niederschlag entwickelt bei 100° kein Wasser, er verliert aber 2,37 Procent davon, wenn man ihn bis 140° erhitzt.

Diess zeigt sich auch, wie wir sogleich sehen werden, bei dem Platinchlorid-Strychnin, so wie bei dem chlorwasserstoffsauren Strychnin.

Um ein ganz reines Salz zu erhalten, löste ich das Chinin in Aether auf (der das Cinchonin nicht auflöst), und nachdem ich es mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt hatte, fällte ich durch Platinchlorid. Der Niederschlag wurde durch ein Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen.

Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Salzes:

---

*) Annalen der Pharmacie, Th. XXVI. S. 16.

**) Ebendaselbst S. 49.

I. 0,443 Gr. Platinchlorid-Chinin, bei 100° getrocknet, gaben 0,509 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

II. 0,416 Gr. von demselben gaben 0,478 Kohlensäure und 0,150 Wasser.

III. 0,546 Gr. von demselben gaben 0,316 Platinchlorid-Ammoniak *).

---

*) Diese Arbeit war schon beendigt, als ich in den *Compt. rend. de l'Acad.* (S. dieses Journal XXVII. 34) die *Bemerkungen von Reiset über das von Varrentrapp u. Will zur Bestimmung des Stickstoffes in den organischen Substanzen vorgeschlagene analytische Verfahren* las. Ich selbst habe, wie Faraday und Reiset, mehrere Male Gelegenheit gehabt, wahrzunehmen, dass stickstofffreie Substanzen Ammoniak entwickeln, wenn man sie ab der Luft mit Kalihydrat schmilzt. So gab mir das (vollkommen krystallisirte und reine) Salicin einmal unter diesen Umständen eine so beträchtliche Menge von Ammoniak, dass ich glaubte, das Salicin sei stickstoffhaltig. Dieselbe Substanz aber, nochmals mit Kali geschmolzen, gab mir nicht so viel davon, und mit einem Gemenge von Salicin und Kalk-Kali erhielt ich durchaus kein Ammoniak. Dasselbe begegnete mir mit dem krystallisirten Helenin der Alantwurzel. Ich suchte sogar mit Hülfe des Verfahrens der deutschen Chemiker den Stickstoff desselben zu bestimmen. Aber der mit Chlorwasserstoffsäure angefüllte Apparat enthielt nach der Operation keine Spur von Ammoniak.

Wenn es wahr ist, dass das schmelzende Kali mir oft Ammoniak lieferte, wenn die zum Versuche angewandte Substanz keins enthielt, so muss ich andrerseits erwähnen, dass es bei Anwendung des Verfahrens von Varrentrapp und Will nicht der Fall gewesen ist. Alle Stickstoffbestimmungen sind mir mit Hülfe dieses Verfahrens gelungen, und ich kann versichern, dass mir keine einzige derselben fehlgeschlagen ist. Folgendes sind die von mir erhaltenen Resultate:

Platinchlorid-Chinin. Erhaltener Stickstoff 3,40; berechneter 3,69.

Strychnin. Erhaltener Stickstoff 8,10 und 8,01; berechneter 8,04. Regnault hatte durch die Bestimmung des Stickstoffes im gasförmigen Zustande 8,43 — 8,46 — 8,35 — 8,50 erhalten.

Platinchlorid-Chinolein. Erhaltener Stickstoff 4,42; berechneter 4,1.

Piperin. Erhaltener Stickstoff 4.79 — 4,84. Regnault hatte 4,94 erhalten. Varrentrapp und Will 4,6 — 4,3. Die Rechnung fordert 4,9.

Diese Resultate stimmen so gut überein, dass ich keinen Grund sehe, der für den Augenblick mich vermögen könnte, die Methode von Varrentrapp und Will zu verwerfen.

IV. 0,480 Gr. einer andern Bereitung gaben 0,125 Platin.
V. 0,611 Gr. gaben 0,162 Platin.
VI. 0,607 Gr. einer neuen Bereitung gaben 0,159 Platin.
VII. 0,464 Gr. gaben 0,122 Platin.
VIII. 0,447 Gr. gaben 0,535 Chlorsilber.
IX. 1,006 Gr. Platinchlorid-Chinin, bei 100° getrocknet, wurden durch Trocknen bei 150° zu 0,982 Gr. reducirt, daher Wasser = 0,024.

Die Resultate, in 100 Theile übergetragen, geben für die Zusammensetzung des krystallisirten und bei 100° getrocknetes Platinchlorid-Chinins:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Chlor.	Platin.	Wasser.
I.	31,34	3,98				
II.	31,34	4,00				
III.			3,40			
IV.					26,04	
V.					26,51	
VI.					26,19	
VII.					26,29	
VIII.				29,49		
IX.						2,37.

Nimmt man zur Basis die Formel $C_{40}H_{48}N_4O_4 + 2(H_2Cl_2, PtCl_4) + 2aq.$, so erhält man folgende Zahlen:

C_{40}	=	3000,0	31,68
H_{56}	=	350,0	3,69
N_4	=	350,0	3,69
O_8	=	600,0	
Pt_2	=	2467,0	26,05
Cl_{12}	=	2700,0	28,52 *)
		9467,0	100,00
H_4O_2	=	225,0	2,37
Trocknes Salz		9242,0.	

Das trockne Salz enthält folglich in 100 Theilen:

*) Das Aequivalent des Chlors nach den neuen Bestimmungen von Marignac zu 450 angenommen.

C_{40}	=	3000,0	32,48
H_{52}	=	325,0	3,51
N_4	=	350,0	3,78
O_4	=	400,0	4,32
Pt_4	=	2467,0	26,69
Cl_{12}	=	2700,0	29,22
		9242,0	100,00.

Man sieht, dass die Platinbestimmungen von Liebig gleichfalls gut mit dieser Formel übereinstimmen würden, aber sie fordern 1 Procent Kohlenstoff mehr, die ich in dem bei 100° getrockneten Salze nicht gefunden habe. Uebrigens habe ich mich direct überzeugt, dass es Krystallwasser enthält, weil es, nachdem ich es sehr lange bei dieser Temperatur erhalten hatte, Wasser entwickelte, als ich es in ein bis 150° erhitztes Oelbad gebracht hatte.

Ich stelle, wie Regnault*), das Aequivalent des Chinins dar durch:

$$C_{48}H_{48}N_4O_4.$$

Liebig nimmt nur die Hälfte davon $C_{20}H_{24}N_2O_2$ an und betrachtet folglich das *in einem geringen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure***) krystallisirt erhaltene* chlorwasserstoffsaure Salz als ein zweibasisches:

$$2C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2Cl_2.$$

Dieser Ausdruck scheint mir allen Analogien entgegen zu sein, denn die durch ihn dargestellte Verbindung bildet sich bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Säure. Zwar gründet sich Liebig auf die Zusammensetzung des Platinchlorid-Chinins, welche er ausdrückt durch:

$$C_{20}H_{24}N_2 + H_2,PtCl_4,$$

aus dem Grunde, weil *seine Auflösung nicht die geringste saure Reaction hat.* Aber dieser Beweisgrund scheint mir nicht

*) Die Analysen, die dieser Chemiker mit dem freien Chinin angestellt hat, geben etwas weniger Kohlenstoff, als die Theorie nach dem neuen Atomgewicht 75 erfordert. Diess lässt sich aber leicht begreifen, da die Verbrennung nicht im Sauerstoffstrome stattgefunden hatte, wie bei meinen Versuchen.

**) Regnault, dies. Journ. XVI. 258.

schlagend, weil die Reactionen gegen das Reactionspapier nicht den Sättigungszustand der Salze in dem Sinne bestimmen, welchen man heut zu Tage mit diesem Ausdrucke verbindet. Man weiss ja, dass eine grosse Anzahl von Metallsalzen, die für neutral gehalten werden, das Lakmuspapier röthen, und Liebig selbst betrachtet den Brechweinstein, ungeachtet seiner sauren Reaction, als ein basisches Salz. Ich sehe daher keinen Uebelstand darin, das Platinchlorid-Chinin darzustellen durch:

$$C_{40}H_{48}N_2O_2 + 2(H_2Cl_2, PtCl_4),$$

und folglich das Aequivalent des Chinins durch:

$$C_{40}H_{49}N_4O_4.$$

Wir werden übrigens sehen, dass die Bildung des Chinoleïns durch Strychnin nicht gestattet, die Hälfte dieser Formel als Aequivalent anzunehmen.

Cinchonin.

Die Bildung des Chinoleïns durch dieses Alkali und schmelzendes Kali ist weit bestimmter, als durch Chinin, so dass es vortheilhafter ist, das Cinchonin zur Bereitung dieses Zersezzungsproductes anzuwenden. Letzteres geht alsdann fast farblos in derselben Zeit wie Wasser über. Der Rückstand bläht sich und verändert sich weit weniger als beim Chinin. Es entwickelt sich übrigens Wasserstoff wie in dem vorhergehenden Falle.

Eine neue Analyse schien mir nothwendig, um die Verhältnisse zu bestimmen, welche zwischen dem Chinoleïn und dem Cinchonin stattfinden.

0,424 sehr gut krystallisirtes Cinchonin gaben 1,207 Kohlensäure und 0,305 Wasser, was in 100 Theilen giebt:

Kohlenstoff 77,63
Wasserstoff 7,99.

Die Rechnung fordert:

C_{40}	=	3000,0	77,91
H_{48}	=	300,0	7,79
N_4	=	350,0	9,09
O_2	=	200,0	5,21
		3850,0	100,00.

Diese Analyse stimmt vollkommen mit der von Regnault*) vorgeschlagenen Formel überein. Dieser Chemiker hatte 9,38 — 9,68 Stickstoff erhalten.

Strychnin.

Dieses Alkaloïd eignet sich nicht so gut wie die vorigen zur Bereitung des Chinoleïns. Diess hängt vielleicht davon ab, dass es sich demselben in seiner Zusammensetzung weniger nähert. Wenn man es der Einwirkung des schmelzenden Kali's unterwirft, so erhält man zwar eine Chinoleïn enthaltende Flüssigkeit, aber die Menge derselben ist bei gleicher Menge von angewandter Substanz nicht so beträchtlich wie mit dem Chinin und besonders mit dem Cinchonin. Der Rückstand verkohlt sich bald und giebt alsdann nichts Bestimmtes mehr.

Das Strychnin, wie die anderen Alkaloïde, wird in den ersten Momenten der Reaction des Kali's roth. Letzteres greift dasselbe aber nicht so leicht an wie das Chinin, und die alkalischen Dämpfe erscheinen nur, wenn das Kali in Fluss gerathen ist.

Wenn man vor dem Erscheinen der Dämpfe die rothe Masse in siedendem Wasser auflöst, so bleibt ein wenig Strychnin unlöslich zurück, während die Säuren aus der Auflösung reichliche gelbe Flocken fällen. Diese Flocken scheinen eine besondere Säure auszumachen. Sie sind unlöslich in Aether, in Wasser und in kaltem Alkohol. In der Wärme lösen sie sich in dem letztern Lösungsmittel auf und setzen sich beim Erkalten darin ab. Die weingeistige Lösung wird nach und nach an der Luft roth, und die Flocken, die aus ihr niederfallen, besitzen alsdann ein intensives Roth.

Ich habe mir dieses Product noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande verschaffen können. Es scheint indessen, dass es eine gewisse Beziehung zum Chinoleïn zeigt, in das es sich wahrscheinlich umwandelt, indem es die Bestandtheile der Kohlensäure abtritt, wie diess bei der Anthranilsäure und dem Anilin stattfindet. Indessen gaben mir das Chinin und Cinchonin nichts dergleichen. Wenn man das durch Strychnin

*) Dies. Journ. XVI. 262.

erhaltene rothe Kalisalz durch eine Säure übersättigt, so bemerkt man einen der Indigküpe ähnlichen Geruch.

Ich beschränke mich für den Augenblick auf die Untersuchung der Atomenverhältnisse, welche zwischen dem Strychnin und dem Chinolein bestehen, indem ich mir vorbehalte, später auf das oben erwähnte intermediäre Product zurück zu kommen.

Folgendes ist eine Analyse des vollkommen reinen und in grossen Prismen krystallisirten Strychnins.

I. 0,426 bei 100° getrocknete Substanz (das Strychnin enthält übrigens kein Krystallwasser) gaben 1,180 Kohlensäure und 0,268 Wasser.

II. 0,325 gaben 0,199 Wasser.

III. 0,408 gaben 0,514 Platinchlorid-Ammoniak.

IV. 0,418 gaben 0,528 Platinchlorid-Ammoniak.

Hieraus ergiebt sich in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	75,66			
Wasserstoff	6,83	6,98		
Stickstoff			8,10	8,01.

Nach der Formel $C_{44}H_{48}N_4O_4$ hat man:

			Formel v. Regnault*).
C_{44}	= 3300,0	75,86	75,44
H_{48}	= 300,0	6,89	6,58
N_4	= 350,0	8,04	8,38
O_4	= 400,0	9,21	9,60
	4350,0	100,00	100,00.

Man sieht sogleich, dass diese Formel (dieselbe weniger 2 Atome Wasserstoff als die von Liebig vorgeschlagene) mit meiner Analyse des chlorwasserstoffsauren Strychnins und des Platinchlorid-Strychnins übereinstimmt.

Bekanntlich färbt sich das reine Strychnin durch Salpetersäure nicht. Wenn man aber diese Säure im Ueberschusse zusetzt, und man stellt das Gemenge 24 Stunden hin, so nimmt es eine Pistazienfarbe an, und Wasser fällt alsdann aus der concentrirten Auflösung desselben ein schwefelgelbes Pulver.

*) $C_{42}H_{44}N_4O_4$.

Dieses Pulver löst sich in vielem Wasser mit einer gelben Farbe auf. Das Brucin färbt sich sogleich beim Zusammentreffen mit Salpetersäure dunkelroth. Es bildet sich alsdann ein rothgelber Körper, welcher hinsichtlich seiner chemischen Charaktere dem von dem Strychnin gegebenen Körper ähnlich ist. Daher zersetzt er sich, wenn man ihn in einer kleinen Röhre erhitzt, plötzlich, ohne zu detoniren, und explodirt ohne Geräusch. Diese beiden Körper lösen sich in siedendem Kali auf und nehmen alsdann eine dunkle Farbe an. Sie enthalten offenbar die Bestandtheile des Dampfes der salpetrigen Säure.

Chlorwasserstoffsaures Strychnin.

Dieses Salz wird sehr leicht durch Auflösen des Strychnins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Gestalt von prismatischen Nadeln erhalten, welche Krystallwasser enthalten, das sie nur bei ungefähr 130° verlieren.

I. 0,427 bei 100° getrocknetes Salz gaben 1,019 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

II. 0,825 von demselben bei 100° getrockneten Salze wurden durch Trocknen bei 160° auf 0,785 reducirt. Die wasserhaltigen Krystalle verlieren durch Trocknen ihren Glanz.

Man leitet daraus folgende Zahlen ab:

	I.	II.
Kohlenstoff	65,08	
Wasserstoff	6,94	
Wasser		4,84.

Die Formel $C_{44}H_{18}N_4O_4, H_2Cl_2 + 2aq.$ fordert:

			Formel von Regnault:
C_{44}	= 3300,0	65,50	64,78
H_{54}	= 337,5	6,70	6,42
N_4	= 350,0	6,95	7,20
O_6	= 600,0	11,92	12,35
Cl_2	= 450,0	8,93	9,25
	5037,5	100,00	100,00
H_4O_2	= 225,0	4,47	4,62
Trocknes chlorwasserstoffsaures Salz	4812,5.		

Man hat daher für das trockne chlorwasserstoffsaure Salz in 100 Theilen:

C_{44}	=	3300,0	67,18
H_{50}	=	312,5	6,36
N_4	=	350,0	7,12
O_4	=	400,0	10,18
Cl_2	=	450,0	9,16
		4812,5	100,00.

Platinchlorid-Strychnin.

Liebig hat das in diesem Salze enthaltene Platin bestimmt. Seine Analysen gaben ihm *):

Platin 17,7 18,1 17,7.

Ich habe es für angemessen gehalten, selbst eine Verbrennung damit vorzunehmen.

I. 0,414 bei 100° getrocknetes Platinchlorid-Strychnin gaben 0,780 Kohlensäure und 0,170 Wasser.

II. 0,417 bei derselben Temperatur getrocknetes Salz gaben 0,784 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

III. 0,448 von demselben liessen einen Rückstand von 0,080 metallischem Platin.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	47,43	47,34	
Wasserstoff	4,56	4,50	
Platin			17,85.

Nach der Formel $C_{44}H_{48}N_4O_4 + H_2Cl_2, PtCl_4$ hat man:

C_{44}	=	3300,0	47,50
H_{50}	=	312,5	4,50
N_4	=	350,0	5,04
O_4	=	400,0	5,77
Cl_6	=	1350,0	19,43
Pt	=	1233,5	17,76
		6946,0	100,00.

*) Annalen der Pharmacie, Th. XXVI. S. 57.

Ich kann die von Regnault für das Strychnin vorgeschlagene Formel nicht annehmen, denn sie fordert weniger Kohlenstoff, als ich in allen meinen Analysen darin gefunden habe. Die organischen Alkalien sind so schwer zu verbrennen, dass die Resultate immer mangelhaft sind, wenn man die Anwendung von Sauerstoffgas vernachlässigt. Man kann beinahe gewiss sein, dass alle von Regnault berechnete Formeln der Alkaloïde nach Analysen, worin er sich nicht des chlorsauren Kali's bedient hat, richtig sein müssen, weil dadurch, dass er dabei für die Basis ein zu hohes Atomgewicht angenommen hat, der durch unvollkommenes Verbrennen verursachte Verlust einigermaassen ersetzt worden ist. Es ist aber nicht der Fall bei den mit dem Sauerstoffstrome angestellten Analysen. So muss z. B. die von Regnault angenommene Formel des Codeïns verworfen werden, wie ich weiter unten beweisen will. Seine Analyse ist dagegen genau.

Chinoleïn.

Nachdem ich die Zusammensetzung der drei Substanzen, welche dieses neue Alkaloïd geben, bestimmt habe, komme ich zur Beschreibung seiner hauptsächlichsten Charaktere.

Ehe ich wusste, dass das Cinchonin es auch giebt, hatte ich immer das Chinin angewandt, um es zu erhalten. Aber, wie ich schon gesagt habe, es ist bei weitem vorzuziehen, das Cinchonin zu nehmen. Man bringt zuerst einige Stücken Aetzkali in eine tubulirte Retorte und lässt sie schmelzen. Nachher, nachdem man ein wenig gepulvertes Cinchonin hineingebracht hat, erhitzt man noch mehr, bis das Alkaloïd braun wird, sich in Folge einer Wasserstoffentwickelung etwas bläht und endlich scharfe Dämpfe entwickelt, welche sich in dem Recipienten mit Wasser condensiren. Je nachdem sie ankommen, vermindert sich der oben auf dem Kali schwimmende Rückstand. Indessen verschwindet er nicht völlig, denn das Product der Reaction verändert sich durch die Hitze ein wenig. Es ist vortheilhaft, nicht zu viel Cinchonin auf einmal anzuwenden, sondern es allmählig zuzusetzen.

Man erhält so ein milchiges Wasser, in dessen unterem Theile sich ein etwas gelbliches farbloses Oel befindet. Aus

dem Chinin erhalten, ist es selten so rein. Das Strychnin ist am wenigsten vortheilhaft, um es zu gewinnen.

Dieses Oel ist das Chinoleïn. Es ist das erste Zersetzungsproduct, welches man mit einem Pflanzenalkali erhalten hat, und deswegen bietet es gewiss viel Interesse dar. Es entwickelt sich während der Reaction kein Ammoniak. Man kann das milchige Wasser rectificiren, wenn das darin befindliche Product zu gefärbt ist, was bei Anwendung von Cinchonin nicht stattfindet.

Das Chinoleïn besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher an den der St. Ignatiusbohnen erinnert und der so deutlich ist, das er ein gutes Mittel darbietet, zu erkennen, ob sich bei einer Reaction Chinoleïn entwickelt. So bemerkt man denselben z. B. bei der trocknen Destillation von Chinin. Er ist alsdann blos mit einem Ammoniakgeruche gemischt, und die Reaction ist nicht bestimmt.

Es ist schwerer als Wasser. Es löst sich darin in geringer Menge auf und macht es bei grösserem Zusatze milchig. Säuren, selbst Essigsäure und andere Pflanzensäuren, klären die Lösung und lösen das Chinoleïn völlig auf. Letzteres verändert alsdann seinen Geruch und nimmt beim Sättigen der Säuren den Geruch von Pflanzensaft an. Indessen zeigen seine Salze, sobald sie krystallisirt sind und wieder aufgelöst werden, keinen Geruch.

Das Chinoleïn ist äusserst scharf und bitter. Seine Salze besitzen auch viel Bitterkeit. In geringer Dosis scheint es keine giftigen Eigenschaften zu besitzen. Wenigstens schien ein Tropfen dieses Alkaloïdes, in den Schlund eines Kaninchens gebracht, es durchaus nicht zu belästigen.

Die wässrige Auflösung des Chinoleïns färbt das rothe Lakmuspapier stark blau und zeigt den diesem Alkaloïd eigenthümlichen Geruch. Es fällt nicht das salpetersaure Eisenoxyd, das schwefelsaure Kupferoxyd, noch auch das essigsaure Bleioxyd, wahrscheinlich weil es zu schwach ist, um die Basen dieser Salze auszutreiben. Andererseits fällt es das salpetersaure Silberoxyd, so wie das Quecksilberchlorid, das Goldchlorid und Platinchlorid weiss. Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Chinoleïns erzeugt gleichfalls in der Auflösung dieser Chlorüre Niederschläge. Ich werde sogleich einen derselben unter dem Namen *Platinchlorid-Chinoleïn* beschreiben.

Chromsäure giebt einen gelben und krystallinischen Niederschlag. Jodtinctur und Bromtinctur färben die milchige Auflösung des Chinoleïns braunroth.

Diese Substanz bildet sehr bestimmte und krystallisirbare Salze. Wird es aus seinen Verbindungen durch ein Mineralalkali abgeschieden, so erscheint es wieder mit seinem eigenthümlichen Geruche.

Das *schwefelsaure Salz* bildet schöne weisse und strahlige Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr löslich sind. Das *chlorwasserstoffsaure Salz* krystallisirt in feinen Nadeln. Das *salpetersaure Salz* auch. Hat man nicht viel Chinoleïn, so ist es sehr vortheilhaft, dasselbe mit Platinchlorid zu verbinden, denn dieses Product lässt sich von allen Chinoleïnsalzen am leichtesten bereiten und reinigen.

Das Chinoleïn kann nur mit Wasser rectificirt werden, sonst verändert es sich beträchtlich. Daher gehen, wenn man es allein zu destilliren versucht, die ersten Tropfen der Flüssigkeit fast farblos über, weil sie von den zuerst sich entwickelnden Wasserdämpfen mit fortgerissen werden. Dieses Verhalten ist allen stickstoffhaltigen oder sauerstoffhaltigen organischen Substanzen gemein, welche ein sehr hohes Aequivalent besitzen. Die Analyse des Platinchlorid-Chinoleïns zeigt in der That, dass sich dieses Aequivalent ausdrücken lässt durch:

$$C_{38}H_{40}N_4.$$

Diese Formel fordert in 100 Theilen:

C_{38}	= 2850,0	82,60
H_{40}	= 250,0	7,25
N_4	= 350,0	10,15
	3450,0	100,00.

Man begreift jetzt leicht, dass grosse Mengen von Substanz nöthig sind, um es auf andere Weise zu reinigen. Auch habe ich, da ich nur einige Gr. davon besass, seine Verbindung mit dem Platinchlorid der Analyse lieber unterwerfen wollen.

Das Chinoleïn ist sehr löslich in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen.

Platinchlorid-Chinoleïn.

Das Chinoleïn löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung eines Geruches nach Pflanzensaft auf. Platinchlorid

bewirkt in der Auflösung die Bildung von reichlichen gelben Flocken. Diese sind in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich, sie lösen sich aber in siedendem Wasser auf und setzen sich darin beim Erkalten in krystallinischem Zustande ab. Wenn die chlorwasserstoffsaure Auflösung nur sehr wenig Chinoleïn enthält, oder wenn sie sehr wenig verdünnt ist, so bildet sich der Niederschlag nicht sogleich, sondern bis zum folgenden Tage bilden sich sehr schöne gelbe Nadeln, welche aus demselben Salze bestehen.

Wenn man rohes Chinoleïn anwendet, so wie es mit dem Chinin erhalten wird, so bleiben beim Auflösen des gelben Niederschlages in siedendem Wasser alle Unreinigkeiten auf dem Filter zurück. Eine zweite Krystallisation reicht hin, um es ganz rein zu erhalten. Die Reinheit des Salzes lässt sich erkennen, wenn es, indem es sich beim Erkalten des siedenden Wassers absetzt, sogleich im krystallinischen Zustande zu Boden fällt und die darüberstehende Flüssigkeit klar bleibt.

Folgendes sind einige Analysen, die mit von verschiedenen Bereitungen herrührenden Salzen angestellt wurden.

I. 0,620, bei 100° getrocknet, gaben 0,750 Kohlensäure und 0,175 Wasser.

II. 0,641 gaben 0,763 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

III. 0,447 gaben 0,533 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

IV. 0,432 gaben 0,307 Platinchlorid-Ammoniak.

V. 0,500 gaben 0,139 Platin.

VI. 0,502 gaben 0,141 Platin.

VII. 0,177 gaben 0,049 Platin.

VIII. 0,388 gaben 0,107 Platin.

Die Analysen I—VI wurden mit Chinoleïn angestellt, welches aus Chinin erhalten worden war; VII bezieht sich auf das Cinchonin und VIII auf das Strychnin.

Diese Zahlen leiten auf folgende Verhältnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	32,99	32,46	32,51					
Wasserstoff	3,14	3,14	3,28					
Stickstoff				4,42				
Platin					27,80	28,08	27,69	27,58.

Die Formel $C_{38}H_{40}N_4 + 2(H_2Cl_2 + PtCl_4)$, welche der des Chlorplatin-Chinins ähnlich ist, fordert:

C_{38}	=	2850,0	32,98
H_{44}	=	275,0	3,18
N_4	=	350,0	4,06
Cl_{12}	=	2700,0	31,24
Pt_2	=	2466,0	28,54
		8641,0	100,00.

Man sieht demnach, dass das Chinolein nicht sauerstoffhaltig ist. Es gleicht in dieser Beziehung dem Anilin und Nicotin, welche, wie dieses, flüssig und sauerstofffrei sind.

Nichts ist jetzt leichter, als sich von der Bildung des Chinoleïns durch das Chinin, Cinchonin und Strychnin Rechenschaft zu geben:

Chinin $C_{40}H_{48}N_4O_4 = C_2O_4+C_{38}H_{40}N_4+2H_4$.

Cinchonin $C_{40}H_{48}N_4O_2+H_4O_2 = C_2O_4+C_{38}H_{40}N_4+3H_4$.

Strychnin $C_{44}H_{48}N_4O_4+4H_4O_2 = 3C_2O_4+C_{38}H_{40}N_4+6H_4$.

Die Kohlensäure bleibt in dem Kali zurück. Der Wasserstoff kann, wenn er bei dieser Reaction in Freiheit gesetzt wird, leicht nachgewiesen werden. Indessen glaube ich nicht, dass er direct von den zersetzten Alkaloïden herkommt, denn es destillirt während der Reaction Wasser über, was zu der Annahme berechtigt, dass die Alkaloïde zuerst auf Kosten ihres eignen Wasserstoffes Wasser verlieren, dass nachher der Sauerstoff des in dem Kalihydrate enthaltenen Wassers sich an einen Theil ihres Kohlenstoffes begiebt, während der Wasserstoff desselben Wassers frei wird. Diess würde die Gleichungen nicht verändern, aber rationeller sein.

Wie auch immer der Gang der Reaction sein mag, so ist doch so viel ausgemacht, dass er mit unserem Gesetze des Zerfallens völlig übereinstimmt. Er würde demselben entgegen sein, wenn die Gleichungen $CO_2, C_3O_6, H_2, H_6, H_{10}$ u. s. w. erforderten.

Mit einer chlorwasserstoffsauren Auflösung von Chinolein erhält man, wie es scheint, zwei Chlorquecksilber-Verbindungen. Wenigstens ist der weisse Niederschlag, welchen das Quecksilberchlorid darin bewirkt, weiss und ohne alle Anzeigen von Krystallisation, und die wässrige Flüssigkeit hält ein Salz zurück, welches sich beim Abdampfen in Gestalt von atlasglänzenden Flittern absetzt. Die beiden Verbindungen sind sehr bitter.

Piperin.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper in Chinolein umzuwandeln. Wenn man ihn der Einwirkung des schmelzenden Kali's unterwirft, so färbt sich die Masse unter Entwickelung von Wasserstoff, so wie von Ammoniak, und es bildet sich ein Kalisalz, woraus Mineralsäuren braune Flocken niederschlagen. Die letzteren geben beim Erhitzen eine geringe Menge einer sublimirten Verbindung in farblosen langen Nadeln, indem sie zugleich einen sehr beträchtlichen Rückstand von Kohle lassen.

Beim Destilliren des Gemenges von Kali und Piperin entwickelt das Gemenge, wenn es in Fluss kommt, anfangs einen geringen Pfeffergeruch. Es geht nachher ein milchiges Wasser über und bei einem stärkern Erhitzen entwickelt sich Wasserstoffgas, so dass die Masse sich aufbläht. Gegen das Ende hin bemerkt man eine Ammoniakentwickelung. Der in Wasser aufgelöste Rückstand giebt eine braune Lösung, so wie eine unlösliche Portion. Die mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Lösung liefert braune Flocken. Das milchige Wasser klärt sich durch einen Ueberschuss von Säure nicht, wie diess bei der Zersetzung des Chinins und Cinchonins der Fall ist, wenn es sich in Chinolein umwandelt.

Die Zusammensetzung des Piperins erklärt übrigens diese Verschiedenheit in der Reaction.

I. 0,342 Gr. Piperin in prächtigen Krystallen gaben 0,897 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

II. 0,300 Gr. lieferten 0,181 Wasser.

III. 0,403 Gr. gaben 0,310 Platinchlorid-Ammoniak.

IV. 0,413 Gr. gaben 0,321 Platinchlorid-Ammoniak.

Diese Zahlen, in 100 Th. übergetragen, lassen sich auf folgende Weise ausdrücken:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	71,52	—	—	—
Wasserstoff	6,66	6,70	—	—
Stickstoff	—	—	4,79	4,84.

Nach der Theorie hat man:

C_{34}	= 2550,0	71,5
H_{38}	= 237,5	6,6
N_2	= 175,0	4,9
O_6	= 600,0	17,0
	3562,5	100,0.

Meine Analysen bestätigen die von Regnault *) für das Piperin vorgeschlagene Formel und stimmen mit den von Varrentrapp und Will **) mit demselben Körper vorgenommenen Stickstoffbestimmungen überein.

Man sieht daher, warum das in dieselben Umstände wie das Chinin und das Cinchonin versetzte Piperin kein Chinolein geben kann, weil es nämlich weniger Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff als dieses letztere Alkaloïd enthält und eine oxydirende Reaction ihm natürlich diese Elemente nicht geben kann. Im umgekehrten Falle würde die Umwandlung viel mehr Wahrscheinlichkeit haben.

Ungeachtet einer grossen Anzahl von Versuchen bin ich noch nicht zu sehr bestimmten Resultaten hinsichtlich der Metamorphose des Piperins gelangt.

Bei der Behandlung mit einem Gemenge von doppelt-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure bewirkt es eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure, während zugleich eine etwas saure und das salpetersaure Silberoxyd in der Wärme reducirende wässrige Flüssigkeit überdestillirt. Der Rückstand riecht ein wenig nach bittern Mandeln. Zur Trockne abgedampft, darauf in Alkohol und Wasser aufgelöst und nachher in Wasser, liess der Rückstand einen grünlichen Extractivstoff, der kein Anzeichen von Krystallisation gab.

Brom wandelt das Piperin in ein eigenthümliches Product um, das ich nicht krystallisirt erhalten konnte.

Codeïn.

Wenn das in dem ersten Theile dieser Arbeit aufgestellte Gesetz des Zerfallens richtig ist, so kann das Aequivalent keiner chemischen Substanz eine Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, die nicht ein Multiplum von 4 ist.

Regnault stellt das Codeïn dar durch die Formel:

$$C_{35}H_{40}N_2O_5.$$

---

*) S. dies. Journ. XVI. 286. Da meine Verbrennung mit chlorsaurem Kali vorgenommen wurde, so erhielt ich mehr Kohlenstoff als Regnault, nämlich 73,0. Regnault, der nach dem alten Atomgewicht 76,5 rechnete, erhielt 72,0—72,3.

**) Dies. Journ. XXIV. 316. Stickstoff 4,6—4,8.

Man sieht, dass dieser Ausdruck, wenn er richtig wäre, das von mir aufgestellte Gesetz als fehlerhaft darlegen würde.

Da das Codeïn eine sehr schwer zu verbrennende Substanz ist, so bediente sich Regnault zur Verbrennung desselben einer gewissen Menge von chlorsaurem Kali. Er musste daher genaue Resultate erhalten. Da aber zur Zeit seiner Arbeit das Atomgewicht 76,5 noch allgemein angenommen war, so wurden die durch den Versuch gelieferten Zahlen unrichtig berechnet.

Folgendes ist der richtige Ausdruck dieser Analysen. Ich werde damit sogleich zwei andere, von mir selbst mit dem krystallisirten Codeïn angestellte verbinden.

I. 0,295 gaben 0,793 Kohlensäure und 0,191 Wasser *).

II. 0,301 gaben 0,805 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

III. 0,418 gaben 16¾ Cb. C. Stickstoffgas bei einer Temperatur von 10° und einem Luftdrucke von 0,765 M.

Man leitet aus diesen Analysen ab:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,30	72,93 **)	—
Wasserstoff	7,19	7,23	—
Stickstoff	—	—	4,89.

Die Rechnung fordert:

C_{36}	=	2700,0	72,3
H_{42}	=	262,5	7,0
N_2	=	175,0	4,7
O_6	=	600,0	16,0
		3737,5	100,0.

Man bemerkt, dass unsere Formel noch weniger Kohlenstoff, als Regnault gefunden hat, fordert. Es ist aber auch zu bemerken, dass seine zwei Analysen gegen einander einen Unterschied von fast ½ p.C. Kohlenstoff zeigen. Diess hing vielleicht von einiger Unreinigkeit in der Substanz ab. Ich habe selbst zwei Analysen mit einem vortrefflichen Exemplare von (in wässriger Auflösung) krystallisirtem Codeïn angestellt. Die Reinheit der Substanz liess nichts zu wünschen übrig, die Kry-

*) Dies. Journ. XVI. 272.

**) Regnault, der von dem Atom 76,5 ausging, hatte diese Zahlen zu 74,32—73,94, d. h. auf 1 p.C. zu viel berechnet.

stalle waren ausserordentlich gross, vollkommen durchsichtig und farblos.

I. 0,336 gaben 0,835 Kohlensäure und 0,230 Wasser.
II. 0,309 gaben 0,769 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

Hieraus ergiebt sich in 100 Theilen:

Kohlenstoff	67,77	67,87
Wasserstoff	7,59	7,33.

Nach der Berechnung hat man:

C_{36}	=	2700,0	68,1
H_{46}	=	287,5	7,3
N_2	=	175,0	4,4
O_8	=	800,0	20,2
		3962,5	100,0.
Wasser		225,0	
Trocknes Codeïn		3737,5.	

Robiquet hatte gefunden, dass das krystallisirte Codeïn 6,5 p.C. Wasser verlor. Nach der vorhergehenden Formel verbinden sich 100 getrocknetes Codeïn mit 6,0 Wasser.

Ich stelle folglich das krystallisirte Codeïn dar durch:

$$C_{36}H_{42}N_2O_6 + 2aq.$$

Das Codeïn giebt kein Chinoleïn.

Die von Regnault angenommenen Formeln für

das Narcotin $C_{44}H_{46}N_2O_{15}$
und das Morphin $C_{35}H_{40}N_2O_6$

scheinen mir gleichfalls verdächtig, die erste wegen der ungeraden Anzahl von Sauerstoffatomen, und die andere, weil ihr Kohlenstoff durch 4 nicht theilbar ist.

VIII.

Zusammensetzung des Salicins. Verhältnisse, welche zwischen der Salicylreihe und der Phenreihe, so wie der Indigoreihe bestehen.

Bei diesen Untersuchungen, wie bei den vorigen, habe ich hauptsächlich zum Zwecke gehabt, durch das Studium der Zersetzungsproducte Körper oder Reihen, die auf der Scala der organischen Verbindungen isolirt stehen, mit anderen Reihen oder anderen schon bekannten Körpern zu verknüpfen. Ohne mich von theoretischen Fragen über die Moleculärgruppirung

der Substanzen einnehmen zu lassen, liess ich mich dabei nur durch die in dem ersten Theile dieser Abhandlung aufgestellten Regeln leiten.

Die Resultate, welche sogleich werden dargelegt werden, weisen eine innige Verbindung zwischen den von dem Salicin und den vom Indigo abgeleiteten Körpern nach, so wie zwischen denselben Substanzen und der Phenreihe von Laurent.

Salicin.

Da das Atomgewicht seit den Untersuchungen von Dumas und Stas so beträchtlich modificirt worden war, schien es mir nothwendig, die Analyse des Salicins wieder vorzunehmen, indem die Verbrennung durch Sauerstoffgas vollständig bewirkt würde.

I. 0,222 vollkommen reines Salicin gaben 0,450 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

II. 0,505, die von einer andern Portion herrührten, gaben 1,023 Kohlensäure und 0,297 Wasser.

Diese Zahlen lassen sich in 100 Th. ausdrücken durch:

	I.	II.
Kohlenstoff	55,28	55,24
Wasserstoff	6,50	6,53
Sauerstoff	38,22	38,23
	100,00	100,00.

Folgendes sind die Quotienten der durch ihre Atomgewichte dividirten Zahlen:

				In 100 Th.
Kohlenstoff	1474	=	42 At.	55,3
Wasserstoff	1040	=	56 —	6,2
Sauerstoff	382	=	22 —	38,5.

Diese Analysen *) stimmen daher mit der von Piria für das Salicin vorgeschlagenen Formel ganz überein. Ich suchte vergebens statt derselben eine andere einfachere, die mit der Zusammensetzung des Salicylhydrürs mehr übereinstimmte, aufzustellen. Indessen will ich bemerken, dass die Zusammensetzung

$$C_{42}H_{56}O_{22}$$

der eines Hydrats des Salicylhydrürs entspricht:

$$3C_{14}H_{12}O_4 + 10\,aq.$$

Ich glaube jedoch nicht, dass diess die Constitution des

*) Vergl. dies. Journ. XXVI. 392.

Salicins ist, obgleich dieser Körper bei der trocknen Destillation Wasser und Salicylhydrür giebt, dessen Anwesenheit in dem destillirten Producte sich leicht durch ein Eisenoxydsalz darthun lässt, denn diese beiden Producte werden nur im Anfange der Reaction allein erhalten, während zugleich der Rückstand immer brauner wird, und wenn man die Reaction weiter treibt, so werden die Producte complicirt und lassen endlich einen reichlichen Rückstand von Kohle zurück.

Wenn man Salicin in einem Oelbade auf 260° erhitzt, so gehen Wasser über, eine ölige Substanz (Salicylhydrür), welche durch Kali zu einer gelben Masse erstarrt und mit den Eisensalzen schwarz wird, so wie auch saure Dämpfe, die den Geruch von Caramel haben. In der Retorte bleibt ein in Wasser unlöslicher gelber Rückstand.

Das Salicylhydrür ist offenbar ein Product der Oxydation eines Theils der Bestandtheile des Salicins, und bei der Destillation des letztern wird diese Oxydation auf Kosten seines eignen Sauerstoffes bewirkt.

Die Wirkung, welche das geschmolzene Kali auf das Salicin äussert, beweist, so wie die zahlreichen Beobachtungen von Piria, dass diese Substanz, so zu sagen, aus zwei sehr verschiedenen Theilen besteht, so dass sie bei allen Reactionen, wenn sie auch noch so wenig energisch sind, immer Producte giebt, welche den beiden sehr verschiedenen Reihen angehören. Erinnern wir uns, dass die Chromsäure das Salicin einestheils in Salicylhydrür, anderntheils in Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Schwefelsäure erzeugt Saliretin und Traubenzucker. Endlich werde ich selbst beweisen, dass schmelzendes Kali das Salicin in Salicylsäure, Oxalsäure und Kohlensäure umwandelt. Nun werden aber die Kohlensäure, die Ameisensäure und die Oxalsäure direct durch Oxydation des Zuckers erhalten. Eben so gehört das Saliretin, wie ich weiter unten zeigen werde, derselben Reihe wie das Salicylhydrür an.

Das Salicin kann in dieser Beziehung mit dem Amygdalin ($C_{40}H_{54}N_{22}O_2$) verglichen werden, dessen Molecül, das ganz so complex ist wie das seinige, unter dem Einflusse kräftiger Agentien in mehrere Producte zerfällt, welche 3 eigenthüm-

lichen Reihen angehören, nämlich in Zucker, in Benzoylhydrür und in Blausäure *).

Salicylsäure.

Diese von Piria und Löwig aus Salicylhydrür und später von Delalande aus Cumarin erhaltene Säure scheint sich oft bei den organischen Reactionen zu bilden.

Ich erhielt sie direct bei der Behandlung von Salicin mit schmelzendem Kali, und dieses Verfahren ist bei weitem vorzuziehen, wenn es darauf ankommt, grosse Mengen von Salicylsäure zu bereiten. Zu diesem Zwecke schmelze ich Kali in einem silbernen Becken, und sobald die Masse flüssig ist, bringe ich Salicin in kleinen Portionen unter Schütteln des Gemenges hinein. Die Masse wird alsdann braun und entwickelt, indem sie sich aufbläht, viel Wasserstoffgas. Die Reaction dauert jedoch fort, ohne dass man nöthig hat, mehr Hitze zu geben. Man muss sich selbst in Acht nehmen, die Hitze so weit zu treiben, dass sich brenzliche Dämpfe entwickeln. Auf jeden Fall muss die Wärme so lange erhalten werden, bis das Wasserstoffgas völlig aufgehört hat, sich zu entwickeln. Nachher ist noch ein anderer wichtiger Umstand zu beachten, dass man nämlich das Salicin in Bezug auf das Kali immer im Ueberschusse erhält, sonst erhält man nur wenig Salicylsäure und es bildet sich dafür Salicylhydrür, so wie eine braune und harzartige Substanz, welche man nur mit Mühe in Salicylsäure umwandeln kann, sobald sie vermittelst einer Mineralsäure von dem Kali abgeschieden worden ist. Wenn man alle diese Vor-

---

*) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass die Zersetzung des Amygdalins mit dem Gesetze des Zerfallens übereinstimmt, in der Hinsicht, dass $2H_4O_2$ bei der Reaction hinzutreten, denn

1 Aeq. Amygdalin	$C_{40}H_{54}N_2O_{22}$
$+2H_4O_2=$	$C_{40}H_{62}N_2O_{26}$

stellt die Bestandtheile dar von:

1 Aeq. Blausäure	$C_2\ H_2\ N_2$
1 — Traubenzucker	$C_{24}H_{48}\ O_{24}$
1 — Benzoylhydrür	$C_{14}H_{12}\ O_2$
	$C_{40}H_{62}N_2O_{26}$.

Der Zutritt von H_2O oder von H_6O_3 würde unserem Gesetze entgegen sein.

sichtsmaassregeln beobachtet, so bemerkt man, dass die Masse, welche im Anfange der Reaction braun ist, sich endlich ganz entfärbt, so dass sie keine gelbliche Farbe mehr zeigt. Man löst sie in Wasser auf und übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, indem man das Gefäss in kaltes Wasser bringt. Die Salicylsäure fällt alsdann als ein krystallinisches Magma nieder, welches bei einer neuen Krystallisation in siedendem Wasser völlig farblos wird. Auch darf man wegen dieser Löslichkeit es nur sammeln, wenn das Gemenge erkaltet ist.

Wenn man, nachdem sich die ganze Salicylsäure aus dem Gemenge abgesetzt hat, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und ein Kalksalz zusetzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher mir alle Charaktere von oxalsaurem Kalk zeigte. Indessen schien mir seine Menge sehr gering und durchaus nicht im Verhältnisse zu stehen zu der durch dieselbe Reaction erzeugten grossen Menge von Salicylsäure. Das Kali entwickelt in dem Augenblicke, wo es durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird, auch eine gewisse Menge von Kohlensäure; ich kann aber nicht sagen, ob dieses Product rein zufällig ist, oder ob es immer die Bildung der Salicylsäure begleitet.

Kali in gehörig concentrirter Auflösung gab mir keine Salicylsäure, selbst beim Sieden des Gemenges.

Folgendes sind übrigens zwei mit dieser Säure angestellte Analysen, welche zu verschiedenen Malen nach dem so eben erwähnten Verfahren bereitet worden war.

I. 0,235 gaben 0,528 Kohlensäure und 0,124 Wasser. Da ich sie vor der Analyse geschmolzen hatte, so war sie etwas gebräunt.

II. 0,308 vollkommen krystallisirte und farblose, durch Sublimation erhaltene Säure gaben 0,688 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	61,17	60,91
Wasserstoff	4,58	4,47
Sauerstoff	34,25	34,62
	100,00	100,00.

Die Formel $C_{14}H_{12}O_6$ fordert:

C_{14}	=	1050,0	60,9
H_{12}	=	75,0	4,3
O_6	=	600,0	34,8
		1725,0	100,0.

Diese Analysen stimmen ganz mit denen überein, die Piria mit der aus Salicylhydrür erhaltenen Säure angestellt hat.

Man kann die Bildung der Salicylsäure auf zwei verschiedene Arten erklären, je nachdem man die gleichzeitige Bildung der Oxalsäure und der Kohlensäure dabei für wesentlich annimmt.

Bei der ersten Hypothese würde man haben:

$$\underbrace{3C_{14}H_{12}O_4 + 5H_4O_2}_{\text{Salicin.}} = 3C_{14}H_{12}O_6 + 3H_4 + 2H_4O_2.$$

Diese Erklärung ist beim ersten Blicke verführerisch, denn sie stimmt mit der rationellen Formel des Salicins überein, wenn es als ein Hydrat des Salicylhydrürs betrachtet wird. Das Salicin würde $2H_2O_2$ ausscheiden und sich des übrigen Wassers bedienen, um das Salicylhydrür zu oxydiren. Ich muss indessen sagen, dass diese Erklärung, so einfach sie auch ist, nicht davon Rechenschaft giebt, dass man *vor* der Wasserstoffentwickelung kein Salicylhydrür in dem Gemenge entdeckt. Die Eisensalze sind gegen diesen letztern Körper so empfindlich, dass sie die geringsten Spuren davon anzeigen.

Folgendes ist eine nicht so einfache Erklärung wie die vorige, worin aber die Kohlensäure und die Oxalsäure als wesentlich zu der Reaction betrachtet werden:

$$\underbrace{C_{42}H_{56}O_{22}}_{\text{Salicin.}} + 9H_4O_2 = \underbrace{2C_{14}H_{12}O_6}_{\text{Salicylsäure.}} + \underbrace{3C_4H_4O_8}_{\text{Oxalsäure *).}} + C_2O_4 + 14H_4.$$

1 Aeq. Salicin würde folglich unter dem Einflusse des Wassers von dem Kali 2 Aeq. Salicylsäure, 3 Aeq. Oxalsäure, 1 Aeq. Kohlensäure und 56 At. freien Wasserstoff geben.

Welches auch immer die wirkliche Reaction sein mag, so ist doch gewiss, dass ein Theil des Wasserstoffes von dem Salicin selbst ausgeschieden wird. Nach beiden Hypothesen enthalten die erzeugten Säuren zusammen H_{36}, während das Salicin H_{56} enthält.

*) Seit langer Zeit betrachte ich das Aequivalent der Oxalsäure als das Doppelte von dem, welches die Chemiker allgemein annehmen.

Es würde übrigens interessant sein, die Zersetzungsproducte der Salicylsäure und des Salicylhydrürs selbst zu untersuchen, um zu sehen, ob diese Körper nicht Zucker oder einen der von demselben abgeleiteten Körper unter angemessenen Umständen gäben.

Ich will auch noch beifügen, dass das salpetersaure Eisenoxyd ein vortreffliches Reagens ist, um die Salicylsäure von anderen ähnlichen organischen Säuren zu unterscheiden. Es verhält sich wirklich zu diesem Reagens wie das Salicylhydrür. Ein Tropfen salpetersaures Eisenoxyd, auf einen Salicylsäurekrystall gebracht, theilt ihm sogleich eine wie Tinte schwarze Farbe mit. Wenn sich die Salicylsäure in Auflösung befindet, so bedarf es kaum einer Spur von Eisensalz, um der Flüssigkeit eine violette Farbe mitzutheilen. Wenig Reagentien zeigen so viel Empfindlichkeit wie das salpetersaure Eisenoxyd gegen die Salicylsäure. Ich behaupte sogar, dass seine Empfindlichkeit die desselben Reagens gegen Salicylhydrür übertrifft.

Trockne Destillation des salicylsauren Ammoniaks.

Wenn man neutrales salicylsaures Ammoniak der Wirkung der Hitze unterwirft, so geht dieses Salz zuerst in den sauren Zustand unter Ammoniakverlust über, nachher bläht es sich beträchtlich und erzeugt eine ölige und ätzende Flüssigkeit, so wie ein Sublimat von kohlensaurem Ammoniak.

Die ölige Flüssigkeit zeigt dieselbe Zusammensetzung und dieselben Charaktere wie das Phenylhydrat von Laurent (s. weiter unten *Phenol*).

Folgendes ist daher die Gleichung, durch welche diese Zersetzung ausgedrückt wird:

$$C_{14}H_{12}O_6, N_2H_6 = C_2O_4, N_2H_6 + C_{12}H_{12}O_2.$$

Ich hatte gehofft, durch diese Reaction Anthranilsäure oder wenigstens Anilin zu erhalten, indem ich mich auf die von Balard beobachtete Bildung der Oxaminsäure stützte, denn wirklich hat man:

Oxalsaures Ammoniak. Oxaminsäure. Wasser.

$$C_4H_4O_8, N_2H_6 = C_4H_6N_2O_6 + H_4O_2.$$

Salicylsaures Ammoniak. Anthranilsäure. Wasser.

$$C_{14}H_{12}O_6, N_2H_6 = C_{14}H_{14}N_2O_4 + H_4O_2.$$

Es ist aber zu bemerken, dass die Oxaminsäure aus dem *sauren* Ammoniaksalze einer polybasischen Säure *) erhalten wird, während die Anthranilsäure nur von dem neutralen salicylsauren Ammoniak herkommen kann, welches selbst einer einbasischen Säure angehört, und wir haben im Gegentheile gesehen, dass Wärme das neutrale salicylsaure Ammoniak in Ammoniak und in das saure Salz zersetzt. Ich glaube selbst, dass die polybasischen Säuren allein saure Amide geben. Als ich die von der Destillation des salicylsauren Kali's herrührende Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sättigte und nachher Kali zusetzte, so merkte ich einen eigenthümlichen Geruch, welcher einige Analogie mit dem des Anilins haben konnte, aber der grösste Theil der öligen Substanz löste sich nicht in der Chlorwasserstoffsäure auf, was nicht hätte der Fall sein können, wenn es Anilin gewesen wäre.

Phenol.

Wenn man ein Gemenge von Salicylsäure und gepulvertem Glase oder Kalke destillirt, so geht ein fast farbloses Oel über, welches erstarrt, wenn das Gemenge völlig trocken war und wenn die Temperatur der Luft nicht zu hoch ist. Dieses Product zeigt den Geruch des Kreosots und zeichnet sich besonders durch seine ausserordentlich ätzende Beschaffenheit aus. Kurz, es zeigt alle Charaktere des *Phenylhydrats*, welches von Laurent aus dem Oele des aus Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases dargestellt wurde. Es wird auch durch eine schnelle Destillation der Salicylsäure erhalten, besonders wenn letztere mit einiger Unreinigkeit gemengt ist. Endlich geben die meisten salicylsauren Salze dieses Product unter dem Einflusse der Wärme.

Aetzbaryt reagirt zu lebhaft auf die Salicylsäure, als dass es vortheilhaft wäre, ihn anzuwenden. Die Masse geräth in einem gewissen Zeitpuncte in Brand, und alsdann geht fast alles Phenol als Rauch fort.

Das Salicin selbst giebt dasselbe, wenn man es mit Kalihydrat destillirt. Auch bei der Bereitung der Salicylsäure nach dem zuvor angegebenen Verfahren, wenn man das Gemenge

*) Siehe die vorige Anmerkung.

allzusehr erhitzt hat, schwärzt es sich und entwickelt alsdann den Geruch des Productes, von dem jetzt die Rede ist. Endlich ist das von Stenhouse*) bei der Destillation des Salicins mit der Hälfte seines Gewichtes ungelöschtem Kalk erhaltene *Salicon* ganz gewiss derselbe Körper, gemengt mit ein wenig Salicylhydrür.

Folgendes ist die Analyse der beiden Exemplare, die von den beiden verschiedenen Bereitungen herrührten.

I. 0,311 krystallisirtes Phenol gaben 0,870 Kohlensäure und 0,182 Wasser.

II. 0,460 gaben 1,278 Kohlensäure und 0,276 Wasser**).

Diese Resultate lassen sich in 100 Theilen ausdrücken durch:

	I.	II.
Kohlenstoff	76,3	75,77
Wasserstoff	6,5	6,67
Sauerstoff	17,2	17,56.

Die Formel $C_{12}H_{12}O_2$ fordert:

C_{12} =	900,0	76,5
H_{12} =	75,0	6,4
O_2 =	200,0	17,1
	1175,0	100,0.

Man hat viel Mühe, diesen Körper zu trocknen. Auch wenn er feucht ist, zeigt er sich immer in öligem Zustande, und ein Stück geschmolzenes Chlorcalcium, welches man hineinwirft, macht ihn alsdann zuweilen augenblicklich fest.

Laurent hat alle Eigenschaften dieses Körpers so gut beschrieben, dass ich sie nicht zu erwähnen brauche. Ich will blos noch beifügen, dass Chromsäure ein gutes Reagens ist, um seine Identität zu erkennen.

Wirklich färbt diese Säure, wenn sie auf ihn gegossen

*) Siehe dieses Journal XXVI. 136. Das Oel hat einen sehr stechenden und einen brenzlichen Geruch, der etwas dem des Kreosots ähnlich ist. Es ist merkwürdig, dass dasselbe identisch mit der Zusammensetzung ist, die Dr. Ettling für das Kreosot fand (Kohlenstoff 75,59 — 76,12 — 75,45; Wasserstoff 7,72 — 7,41 — 7,77).

**) Eine Portion flüssiges (feuchtes) Phenol gab bei der Analyse auf 311 Substanz 0,845 Kohlensäure und 0,194 Wasser = 74,5 Kohlenstoff und 6,9 Wasser. Die Zahlen stimmen mit denen von Ettling und Stenhouse überein.

wird, ihn sogleich schwarz, wie sie es z. B. bei dem Anilin von Fritzsche thut. Wird er mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, so wird er lebhaft angegriffen und bis zum folgenden Tage in vollkommen krystallisirte Dreifach-Nitrophenin-säure (Kohlenstickstoffsäure C_{12} [H_6, $3N_2O_4$] O_2) umgewandelt, die mit dem Kali ein nicht sehr lösliches und detonirendes Salz giebt.

Die Bildung des Phenols durch Salicylsäure ist der des Anisols durch Anissäure analog, eben so wie die des Benzens, des Cumens, Cinnamens durch die Benzoësäure, Cuminsäure und Zimmtsäure.

Wirklich hat man:

$$C_{14}H_{12}O_6 = C_2O_4 + C_{12}H_{12}O_2.$$

Es ist merkwürdig, wie Cahours bereits bemerkt hat, dass die organischen Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff, statt allen Sauerstoff und eine entsprechende Menge von Kohlenstoff unter dem Einflusse des Kalkes und einer sehr hohen Temperatur abzutreten, unter diesen Umständen nur 4 Atome verlieren, während die 2 anderen in Verbindung mit den zurückbleibenden Bestandtheilen sich entwickeln, um ein neutrales und sauerstoffhaltiges Oel zu bilden. Diess ist ganz unserem Gesetze des Zerfallens analog.

Man kann daher folgende Parallele aufstellen:

$C_{12}H_{12}, C_2O_2$	Benzoylhydrür,	$C_{12}H_{12}O_2, C_2O_2$	Salicylhydrür,
$C_{12}H_{12}, C_2O_4$	Benzoësäure,	$C_{12}H_{12}O_2, C_2O_4$	Salicylsäure,
$C_{12}H_{12}$	Benzen,	$C_{12}H_{12}O_2$	Phenol.

Ich vermuthe, dass die Sättigungscapacität der organischen Säuren *) in directer Beziehung zur Anzahl der Aequivalente der Kohlensäure (C_2O_4) steht, welche sich durch die Wirkung des Zerfallens daraus entwickeln. Man sehe die Sättigungscapacität der sogenannten Brenzsäuren, welche aus der Zersetzung der fixen Säuren, wie der Meconsäure, der Citronensäure u. s. w., entstehen. Diese letzteren sind bekanntlich sehr sauerstoffhaltig, und gerade dieser grossen Sauerstoffmenge muss man ihre Nichtflüchtigkeit zuschreiben.

---

*) Mit Ausnahme der *unter dem Einflusse der Salpetersäure entstandenen* und die Bestandtheile des salpetrigsauren Dampfes enthaltenden stickstoffhaltigen Säuren.

Nun ist aber die Meconsäure dreibasisch. Ihre Zusammensetzung lässt sich darstellen durch $C_{14}H_8O_{14}$.

Indem sie die Bestandtheile verliert von $C_2 \quad O_4$

wird sie zur Comensäure, einer zweibasischen Säure, $C_{12}H_8O_{10}$,

und indem letztere ebenfalls verliert $C_2 \quad O_4$

entsteht Brenzmeconsäure, welche einbasisch und flüchtig ist, $C_{10}H_8O_8$.

Andrerseits ist die Citronensäure dreibasisch.

Ihre Formel lässt sich ausdrücken durch $C_{12}H_{16}O_{14}$.

Durch den Verlust der Bestandtheile $H_4 \quad O_2$

wird daraus Aconitsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$,

welche die Sättigungscapacität der Citronensäure behalten hat, während durch Abscheidung der Bestandtheile $C_2 \quad O_4$

erhalten wird Itaconsäure $C_{10}H_{12}O_8$,

welche zweibasisch ist.

Eine einbasische Säure (Salicylsäure, Benzoësäure u. s. w.) giebt, wenn sie C_2O_4 verliert, immer einen neutralen Körper.

Diese Beziehungen scheinen wichtig genug, um die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen, denn sie können dazu dienen, mit einer gewissen Genauigkeit das Aequivalent der polybasischen Säuren zu bestimmen und die Art ihrer Molecülargruppirung zu enthüllen.

Mehrere Umstände und besonders die Beobachtungen meines Freundes Cahours über die Anissäure liessen mich die Bildung dieses Körpers aus der Salicylsäure voraussehen. Wir wollen bemerken, dass das Salicin, das Salicylhydrür und die Salicylsäure unter dem Einflusse der Salpetersäure Dreifach-Nitrophensäure (Piria, Marchand u. s. w.) giebt.

Da die letztere durch Substitution von dem Typus Phenol herkommt, so braucht daher nicht mehr eine angemessene Reaction gesucht zu werden, um die letztere zu erzeugen.

Die Bildung der Dreifach-Nitrophensäure aus Indigo verknüpft bereits diesen Körper, so wie die von ihm abgeleiteten Körper, mit der Salicylreihe. Laurent*) hat, indem er durch

*) Ich selbst habe diese Identität vor dem Erscheinen der Arbeit von Laurent angedeutet (*Comptes rendus hebdomad. 1841. T. XIII. p. 734*).

Versuche die Identität der Dreifach-Chlorphensäure (Chlorophenissäure) und Chlorindoptensäure (Erdmann) darthat, eben so wie die der Fünffach-Chlorophenissäure (Chlorophenussäure) und der gechlorten Chlorindoptensäure (Erdmann), die Phenreihe und die Indigoreihe mit einander verbunden. Die Bildung des Phenols aus der Salicylsäure bietet für diese Substanzen von so verschiedenem Ursprunge ein Band mehr dar. Wir werden sogleich die Identität der Indigsäure und einer andern, von der Salicylsäure abgeleiteten Säure sehen.

Nitrosalicylsäure.

Wenn man rauchende Salpetersäure auf krystallisirte Salicylsäure giesst, so ist die Reaction ausserordentlich lebhaft und die letztere verwandelt sich in eine röthlich-gelbe und harzartige Masse. Man wäscht sie zuerst mit kaltem Wasser, um den Ueberschuss von Salpetersäure wegzunehmen, und löst sie nachher in siedendem Wasser auf, das sie beim Erkalten in Gestalt dünner gelblicher Nadeln absetzt.

Diese Nadeln sind reine *Indigsäure*. Folgendes ist die Analyse derselben:

0,408 gaben 0,678 Kohlensäure und 0,104 Wasser, d. h. in 100 Theilen:

Kohlenstoff 45,32
Wasserstoff 2,83.

Die von Dumas*) vorgeschlagene Formel für die Indigsäure (oder Anilsäure) fordert:

$C_{14} = 1050,0$ 45,90
$H_{10} = 62,5$ 2,73
$N_2 = 175,0$
$O_{10} = 1000,0$.

Die Uebereinstimmung ist befriedigend. Die Reaction ist folgende: $C_{14}H_{12}O_6 + N_2H_2O_6 = C_{14}H_{10}(N_2O_4)O_6 + H_4O_2$. Die nach diesem Verfahren bereitete Indigsäure ist gelblich und zeigt alle von Buff angegebene Charaktere. Sie theilt den Eisenoxydsalzen eine blutrothe Farbe mit und entwickelt salpetrigsaure Dämpfe, wenn man sie mit einem Gemenge von

*) S. dieses Journal XXIV. 211.

Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt. Ihre Auflösung färbt die Oberhaut gelb und kann nicht filtrirt werden, ohne dem Filter eine gelbe Farbe mitzutheilen und ohne sich selbst noch mehr zu färben.

Diese Säure scheint sich gleichfalls in den ersten Momenten der Reaction der verdünnten Salpetersäure durch das Salicin zu bilden. Wirklich wird sie, wenn man Salicin mit Salpetersäure, die mit ihrem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt ist, ein bis zweimal zum Sieden bringt, so färbt sie sich gelb, unter Entwickelung von rothen Dämpfen und eines Geruchs nach Salicylhydrür. Die Eisenoxydsalze theilen alsdann der Lösung eine Tintenfarbe mit. Setzt man sie ruhig hin, so setzt sie Salicylhydrür ab, dessen Menge zunimmt, wenn man das Gemenge gelinde abdampft, ohne es sieden zu lassen. Wenn man aber das Ganze von Neuem zum Sieden bringt, so klärt sich die Flüssigkeit auf und nach einiger Zeit setzt sie beim Erkalten Nadeln ab, die durch die *Eisenoxydsalze roth werden*. Endlich wandelt die Salpetersäure nach längerer Einwirkung das Salicin in Dreifach-Nitrophensäure um, welche sich durch die Eisensalze nicht mehr röthet, deren gelbe Lösung aber durch Kali dunkler wird und mit ihm ein wenig lösliches Salz giebt. Man sieht daher, dass die Umwandlung des Salicins in Dreifach-Nitrophensäure nicht mit Heftigkeit erfolgt, sondern dass ihr das Erscheinen mehrerer Producte vorausgeht, welche sich selbst allmälig in Dreifachnitrophensäure umwandeln.

Das beste Verfahren, um die Indigsäure zu bereiten, ist unstreitig die Zersetzung der Salicylsäure durch rauchende Salpetersäure. Man verschafft sich die erstere anfangs vermittelst des Salicins und des schmelzenden Kali's, und nachdem sie ein wenig gewaschen worden ist, um das Chlorkalium zu entfernen, trocknet man sie und behandelt sie in einem Fussglase, das man in kaltes Wasser bringt, direct mit rauchender Salpetersäure. Nach jedem Zusatze von Salpetersäure mengt man die Masse mit einem Glasstabe gehörig um, bis neue Portionen von Säure sie nicht mehr angreifen. Die geringe Menge von salpetrigsaurem Dampfe, welcher sich bei der Reaction entwickelt, kommt von der rauchenden salpetrigen Säure her und entsteht nicht aus der Zersetzung der Salpetersäure selbst.

Die Indigsäure erzeugt sich wahrscheinlich auch durch die Reaction der Salpetersäure auf Anthranilsäure. Wenigstens entwickelten, wenn ich die letztere mit Salpetersäure erhitzte, sich keine salpetrigsauren Dämpfe, und das Gemenge setzte beim ruhigen Hinsetzen in Wasser sehr lösliche blättrige Krystalle ab, die ich als indigsaures Ammoniak zu erkennen glaubte. Sie färbten die Eisenoxydsalze blutroth, gaben mit Kalkwasser keinen Niederschlag und entwickelten beim Zusetzen von Kali Ammoniak. Diese Reaction könnte auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$C_{14}H_{14}N_2O_4 + N_2H_2O_6 = C_{14}H_{10}(N_2O_4)O_6 + N_2H_6.$$

Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, mit rauchender Salpetersäure diese Reaction zu wiederholen, welche übrigens ganz bestimmt zu sein scheint.

Bromosalicylsäure.

Das Brom, eben so wie die rauchende Salpetersäure, greift die krystallisirte Salicylsäure an. Es bildet sich auch eine harzige Masse, welche, in siedendem Wasser aufgelöst, ein weisses und krystallinisches Pulver absetzt, das sehr löslich in Alkohol ist und sich beim Abdampfen darin in ziemlich voluminösen Krystallen absetzt.

Die Analyse dieses Productes gab:

Auf 0,428 Substanz: 0,615 Kohlensäure und 0,090 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,2
Wasserstoff	2,3.

Die Formel $C_{14}(H_{10}Br_2)O_6$ fordert:

C_{14}	= 1050,0	39,3
H_{10}	= 62,5	2,2
Br_2	= 978,3	
O_6	= 600,0	
	2690,8.	

Die Bromosalicylsäure*) verhält sich zur Salicylsäure

*) Man muss sie nicht mit dem Salicylbromür vrewechseln, das von Liebig Bromosalicylsäure genannt worden ist (Liebig's organische Chemie, Th. I.).

wie das Salicylbromür zum Salicylhydrür. Die Silbersalze fällen daraus das Brom nicht.

Die Gleichung, kraft deren sie sich bildet, lässt sich auf folgende Weise ausdrücken:

$$C_{14}H_{12}O_6 + Br_4 = C_{14}(H_{10}Br_2)O_6 + H_2Br_2.$$

Es ist wahrscheinlich, dass das Chlor sich eben so verhält.

Die Bromosalicylsäure ist weit weniger in Wasser löslich als die Salicylsäure.

Es ist interessant, drei Typen zu sehen, wie das Salicylhydrür, die Salicylsäure und das Phenol, die direct aus einander hervorgehen und unter dem Einflusse derselben Agentien ähnliche, durch Substitution abgeleitete Körper erzeugen.

Saliretin.

Ich will nur von diesem Producte sprechen, weil ich seine Umwandlung in Phenol durch trockne Destillation beobachtet habe. In der That giebt dabei das Saliretin dieses Oel, Wasser und einen reichlichen Rückstand von Kohle.

Wenn man dasselbe mit siedender Salpetersäure behandelt, so giebt sie zuerst ein gelbes Harz, so wie rothe Dämpfe, und löst sich endlich ganz auf. Die Auflösung färbt sich durch Kali noch mehr, aber nicht durch Eisenoxydsalze. Sie scheint Dreifach-Nitrophensäure zu enthalten.

Eine Analyse des Saliretins, das durch Schwefelsäure bereitet, in Alkohol aufgelöst, durch Wasser gefällt und bei 100° getrocknet war, gab mir auf 0,324 Substanz 0,910 Kohlensäure und 0,185 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	76,5
Wasserstoff	6,3
Sauerstoff	17,2
	100,0.

Diese Resultate würden aus dem Saliretin einen mit dem Phenol und dem Kreosot isomerischen Körper machen. Piria erhielt ganz verschiedene Zahlen (weniger Kohlenstoff und Wasserstoff). Da aber die Substanz so schwer zu reinigen ist, so kann ich die Genauigkeit meiner Analyse nicht verbürgen. Es ist daher nöthig, dasselbe ganz besonders zu studiren.

Wie dem auch sei, so bietet die Bildung des Phenols durch das Saliretin Interesse dar.

Schlüsse.

Wir wollen die in dem experimentellen Theile dieser Arbeit niedergelegten hauptsächlichsten Thatsachen hier kurz zusammenfassen:

I. 1) Das Baldrianöl besteht aus zwei eigenthümlichen Stoffen, von denen der eine, das Valerol, sauerstoffhaltig ist und $C_{12}H_{20}O_2$ enthält, der andere, das Borneen, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aequivalent wie das Terpentinöl hat.

2) Die Luft und die oxydirenden Agentien wandeln das Valerol in Baldriansäure um.

3) Das Borneen nimmt unter gewissen Umständen die Bestandtheile des Wassers auf und wandelt sich in festen Borneocampher $C_{20}H_{36}O_2$ um, welchen ich abgekürzt *Borneol* nenne. Letzteres giebt durch Salpetersäure Laurineencampher $C_{20}H_{32}O_2$.

4) Das Campheröl, welches von Martius und Ricker als ein niederes Oxyd des Radicals Camphogen betrachtet wird, ist nur ein Gemenge von festem und flüssigem Borneocampher, die schon von Pelouze beschrieben worden sind.

II. 5) Die von Laurent beschriebenen Säuren der Dragonreihe sind identisch mit denen, die Cahours vorher mit dem Anisöle erhalten hatte.

6) Das sauerstoffhaltige Estragonöl hat dieselbe Zusammensetzung wie das feste Anisöl.

III. 7) Die Zusammensetzung des Chinins ist $C_{40}H_{48}N_4O_4$ und die des Cinchonins $C_{40}H_{48}N_4O_2$. Das Platinchlorid-Chinin enthält Krystallwasser, welches sich erst bei 140° entwickelt.

8) Diese beiden Alkalien geben unter dem Einflusse des Kali's und der Wärme ein neues flüssiges und sauerstofffreies Alkali, dessen Formel $C_{38}H_{40}N_4$ ist. Dieses Alkali, welches ich *Chinoleïn* nenne, erzeugt mit den Säuren völlig bestimmte Salze.

9) Das Strychnin besitzt nicht die Zusammensetzung, die ihm Regnault anweist, sondern seine wirkliche Formel ist $C_{44}H_{48}N_4O_4$. Das chlorwasserstoffsaure Salz enthält Krystall-

wasser. Das Strychnin giebt auch Chinolein, aber nicht so gut wie das Chinin und das Cinchonin.

10) Die Zusammensetzung des Piperins ist $C_{34}H_{38}N_2O_6$, welche Formel schon von Regnault angenommen wurde. Dieser Körper giebt kein Chinolein.

11) Das krystallisirte Codein wird durch $C_{36}H_{42}N_2O_6 + 2aq.$ dargestellt. Die für diesen Körper von Regnault angenommene Formel muss verworfen werden. Das Codein giebt kein Chinolein.

IV. 12) Die von Piria angenommene Formel zur Darstellung des Salicins ist richtig. Dieser Stoff kann als ein Hydrat des Salicylhydrürs betrachtet werden: $2C_{14}H_{12}O_4 + 10aq. = C_{42}H_{56}O_{22}$.

13) Geschmolzenes Kali wandelt das Salicin zuerst in Salicylhydrür, nachher in Salicylsäure um. Diese Reaction kann zur Bereitung dieses letztern Productes benutzt werden.

14) Das salicylsaure Ammoniak giebt bei der trocknen Destillation kohlensaures Ammoniak und Phenylhydrat.

15) Die Salicylsäure zersetzt sich beim Destilliren mit Kalk in Kohlensäure und Phenylhydrat. Das Salicon von Stenhouse ist ein Gemenge von Salicylhydrür und Phenylhydrat.

16) Rauchende Salpetersäure wandelt die Salicylsäure in Indigsäure um. Das Brom wandelt sie in eine andere Säure um, worin der Wasserstoff durch sein Aequivalent Brom ersetzt wird.

17) Das Saliretin giebt bei der trocknen Destillation Phenylhydrat.

XII.

Ueber die verschiedenen Zuckerarten und verwandte Verbindungen, in Beziehung auf ihr optisches Verhalten und dessen praktische Anwendung.

Von

K. VENTZKE.

(Schluss des Bd. XXV. S. 84 abgebrochenen Aufsatzes.)

5) Verfahren bei der Anwendung auf die Zuckerfabrication.

A. Vorläufige Untersuchungen.

In dem Vorhergehenden habe ich Mehreres unerörtert gelassen, was Einfluss auf die Beantwortung der hier aufzuwerfenden Fragen haben dürfte. Dahin gehört:

1. Der Einfluss der Temperatur auf die Circular-Polarisation.

An Rohrzuckerlösungen von 25 p.C. Gehalt hatte ich häufig die Beobachtung gemacht, dass eine bedeutende Temperaturerhöhung keinen Einfluss auf ihre Abweichung nach rechts hatte. Da eine sehr concentrirte Rohrzuckerlösung durch Erwärmung bedeutend an spec. Gewicht abnimmt, folglich auch der Einfluss dieser Abnahme auf die Polarisation um so augenfälliger sein musste, so machte ich folgende Versuche:

a) Ich nahm eine Rohrzuckerlösung, welche bei 17½°C. 1,343 hatte, und beobachtete bei der Normallänge der Schicht = 234 Mm. die Abweichung. Sie betrug 174° rechts. Hierzu wurde die Messingröhre Fig. 2 benutzt, welche ein Ansatzrohr *d* hat, um die sich ausdehnende Zuckerlösung aufzunehmen, welche ich in der Röhre auf 80—85° C. erhitzte. Trotz dieser bedeutenden Temperaturerhöhung zeigte sich keine veränderte Abweichung, wie man doch hätte vermuthen sollen, da durch das verminderte spec. Gewicht jene geringer hätte sein müssen.

Um einen Vergleichungspunct zu haben, erwärmte ich obige Zuckerlösung bis auf 85° C. und fand, dass sie 1,306 hatte. Nun setzte ich so viel Wasser zu, dass ich eine Lösung von derselben Dichtigkeit bei 17½° hatte, und unterwarf sie in dem eben beschriebenen Rohre der Polarisation. Sie zeigte

156° Drehung nach rechts, also 18° weniger als die Lösung von 1,343, welche durch Erhitzung auf die Dichtigkeit von 1,306 gebracht war, mithin 0,037 verloren hatte.

Die Röhre konnte bei der angegebenen Temperaturerhöhung höchstens um 0,5 Mm. verlängert worden sein, was einer Vermehrung der Abweichung von etwa 0,3° entspricht, also wohl bei so concentrirten Lösungen noch in dem Bereiche der Beobachtungsfehler liegen dürfte.

Es fragte sich nun, wie sich Zucker, der eine Drehung nach links hat, unter solchen Umständen verhält.

b) Ich bereitete mir einen solchen künstlich auf die von Mitscherlich (*Berichte der Academie zu Berlin, 1842. S. 150*) angegebene Weise durch 2½stündiges Kochen von Rohrzucker mit Weinsteinsäure und Abscheidung derselben durch kohlensauren Kalk. Die Zuckerlösung hatte bei 18° C. 1,245 Dichtigkeit und gab bei Anwendung der oben beschriebenen Röhre eine Abweichung von 49° links. Auf 59 — 63° C. erhitzt, war die Drehung 23—24° links, also 25—26° geringer als bei 18°. Jetzt suchte ich das spec. Gewicht dieser Zuckerlösung bei 58—62° auf; es war 1,210—1,215. Wurde sie nun so weit verdünnt, dass sie bei 18½° C. 1,212 zeigte, und nun die Drehung ausgemittelt, so ergaben sich 36,2° nach links.

c) Um nun einen natürlichen Fruchtzucker einem gleichen Verfahren zu unterwerfen und dabei auch zu sehen, ob die Gegenwart von Traubenzucker einen Einfluss ausübt, nahm ich einen aus Honig erhaltenen Fruchtzucker, der mit so viel Traubenzucker (ebenfalls aus Honig) gemengt war, dass seine Rotation noch nach links blieb. Er hatte bei 19° C. eine Dichtigkeit von 1,083 und zeigte eine Abweichung von — 12°, erhitzt bis auf etwa 60° C. — 8°.

Die Flüssigkeit hatte bei dieser Temperatur 1,070, und wenn sie so weit verdünnt war, dass sie bei 18° C. ebenfalls 1,070 zeigte, so war die Abweichung nach links 10°.

Die Resultate dieser Versuche machen es wahrscheinlich, dass, nach *a*, bei Zuckerlösungen, welche nach rechts polarisiren, gerade die durch die verminderte Dichtigkeit erzeugte geringere Abweichung durch die Wärme ausgeglichen wird, oder mit anderen Worten: letztere ist hier ein Aequivalent für den durch die Ausdehnung verminderten Gehalt an activer Substanz.

welche die beobachtete Schicht enthält. — Umgekehrt wird es sich mit dem Zucker verhalten, welcher eine Drehung nach links bedingt. Hier ist der Einfluss der Wärme um so augenscheinlicher, da sie sich zu der Verminderung, welche durch die Ausdehnung entsteht, noch hinzu addirt, denn:

war im Versuche *b* die Abweichung	— 49°,
so könnte sie durch die blosse Ausdehnung nur auf	36,2
verringert werden, also nur	12,8

sein. Die Verminderung beträgt aber 49—24 = 25°, also bleiben für die Wärme 12,2, mithin etwa die gleiche Wirkung wie für die Ausdehnung, und —49 — (12,8 + 12,2) = —24.

Sonach scheint es wirklich, als ob die *Wärme an sich* stets eine Drehung *nach rechts* bewirke, die in einem bestimmten Verhältnisse steht mit der Drehungsabnahme, welche durch die Ausdehnung hervorgebracht wird, so dass jene bei der Circular-Polarisation nach rechts *aufgehoben*, bei der nach links *verdoppelt* wird, also hier bei der Beobachtung sehr merklich sein muss, dort aber ganz verschwindet.

Um diesen Gegenstand bestimmter zu erörtern, bedarf es freilich noch zahlreicher Versuche mit den vielerlei, einer Circular-Polarisation fähigen Flüssigkeiten bei verschiedensten Temperaturen mit zweckmässigeren Apparaten, als sie mir für den Augenblick zu Gebote standen. Besonders wird eine ganz constante Temperatur während der Beobachtung zu erlangen nothwendig sein.

Immerhin glaube ich befugt zu sein, für die hier verfolgten praktischen Zwecke anzunehmen, dass, da hierbei nur Zuckermengungen in Betracht kommen, die eine Rechtsdrehung haben, jedenfalls *die Temperatur während der Beobachtung* keinen Einfluss hat, also unberücksichtigt bleiben kann.

Anders verhält es sich freilich mit der Bestimmung der Dichtigkeit der zu untersuchenden Zuckerlösungen. Hier muss, wenn irgend zuverlässige Ergebnisse erhalten werden sollen, stets eine gleiche zu Grunde gelegt werden, die ich schon oben zu 1,1056 bei 17½° C. (25 p.C. Zuckergehalt) angenommen habe. — Die Temperatur kann wohl nur zwischen 8 und 28° C. wechseln. Zu bequemer Ausmittelung, welche Dichtigkeit die Normalflüssigkeit bei diesen Graden haben wird, theile ich folgende Tabelle mit:

Tabelle A.

Grade C.	Dichtigkeit.	Grade C.	Dichtigkeit.	Grade C.	Dichtigkeit.
28	1,1028	21	1,1048	14	1,1064
27	1,1031	20	1,1050	13	1,1066
26	1,1034	19	1,1052	12	1,1068
25	1,1037	18	1,1054	11	1,1070
24	1,1040	17	1,1058	10	1,1072
23	1,1043	16	1,1060	9	1,1074
22	1,1045	15	1,1062	8	1,1076.

2. Bestimmung des Wassergehaltes und der unlöslichen Stoffe in den Zuckersorten.

Rohzucker, Farine u. s. w. führen hygroskopisches Wasser, so wie unlösliche Stoffe, theils aus dem Zuckerrohr, theils als zufällige Verunreinigungen mit sich. Es fragt sich, ob diese Verluste ohne weiteres durch Anwendung des Aräometers zu bestimmen sind? Ich habe vielfältige vergleichende Versuche mit sehr abweichenden Sorten Rohzucker gemacht und sowohl durch Trocknung als Abscheidung der unlöslichen Stoffe durch Filtriren diese Verluste zu bestimmen gesucht und dann mit dem procentischen Gehalte an trockner Substanz, welche das Aräometer angab, verglichen und stets gefunden, dass diese Frage hinreichend genau für den Fabrikbedarf durch das Aräometer beantwortet werden kann.

Beispielsweise führe ich die weiter unten speciell durchgeführte Untersuchung eines sehr braunen Manilla-Rohzuckers an, welcher gab:

Wasser	5,52 p.C.
unlösliche Stoffe	0,33 —
Verlust	5,85 p.C.

Das Aräometer giebt 6 p.C. an und ich halte diese Angabe für richtiger als das Resultat der Untersuchung, denn es hält äusserst schwer, selbst bei wochenlangem Trocknen, alles anhängende Wasser aus so klebrigen Zuckern wie dieser Manilla zu entfernen.

In der Tabelle *B* ist 1 Th. des zu prüfenden Zuckers in 3 Th. Wasser gelöst angenommen. Sie weist nach, wie viel trockner Zucker in der zu untersuchenden Probe bei der gleichzeitig auszumittelnden spec. Dichtigkeit und Temperatur in 100 Th. enthalten ist.

Der Tabelle *C* ist eine Lösung von 3 Th. Sirup in 7 Th. Wasser zu Grunde gelegt. Sie giebt den Wassergehalt in 100 Th. des zu prüfenden Sirups an. Man kann sie auch benutzen für Zucker oder Sirupe, die bis zu einem gewissen Grade concentrirt worden sind und wo es von Interesse sein kann, den Wassergehalt kennen zu lernen. Sobald man ihn jedoch unter 14 p. C. vermuthet, kann man die Auflösungen machen, wie sie die Tabelle *B* verlangt, und dann diese benutzen. Auf diese Weise ergänzen sich beide Tabellen.

3. Der procentische Gehalt an Sirupzucker in Mengung mit Rohrzucker.

Fast gleichzeitig mit meinen Versuchen über den Einfluss der Wärme auf die wässrigen Zuckerlösungen bei freiem Luftzutritte hat Soubeiran (*Dieses Journ. Bd. XXVII. 281*) seine Studien über diesen Gegenstand bekannt gemacht. Indem ich hauptsächlich die Operationen der Zuckerfabriken im Auge behielt, weicht mein Verfahren darin ab, dass ich das verdampfende Wasser nicht condensirte und in die Zuckerlösung zurückfliessen liess, sondern es durch steten Zufluss destillirten Wassers ersetzte. Diese Abweichung scheint die Verschiedenheit in den Resultaten zu bedingen, denn niemals konnte ich auf meine Weise eine Drehung nach links hervorbringen, selbst durch 40stündiges starkes Kochen eines grünen Basternsirups, der also schon mehrere Kochungen in der Fabrik durchgemacht hatte. Er zeigte keinen Absatz von Ulminsubstanzen, eben so wenig liess sich Rohrzucker durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure *) nachweisen, denn die Polarisation blieb nach Anwendung derselben = 0.

Noch ferner gekocht, fing dieser Sirup an, durch hellbraune Ulminsubstanzen getrübt zu werden, und es zeigte sich eine Drehung von einigen Graden *nach rechts*.

Sollte es wohl noch bezweifelt werden können, dass hier, wie in den vielen durch Soubeiran angeführten Fällen, der Sirup und Fruchtzucker (Soubeiran's *Chylariose*) sich in Traubenzucker verwandeln? — Ein bis zur wieder anfan-

*) Ihre Anwendung zu diesem Zwecke ist ausführlich beschrieben in den *Compt. rend. 12. Sept. 1842. p. 528: Recherches expérimentales sur les produits sucrés du maïs, par Soubeiran et Biot.*

genden Rechtsdrehung gekochter Sirup hat mir stets nach Monaten einen Absatz von Traubenzucker-Krystallen gegeben, und wenn ich Rohrzucker auch nur 32 Stunden so mit Wasser kochte, dass dieses, wie bei Soubeiran, sich sammt der erzeugten Ameisensäure condensirte und zurückfloss, so wurde die ganze Masse nach 4 — 6 Wochen fest durch den krystallisirenden Traubenzucker, gemengt mit Fruchtzucker, ganz analog den Erscheinungen, die sich bei Kochung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure zeigen und wie ich sie schon oben (Band XXV. S. 74) angegeben habe. Mitscherlich spricht sich ganz bestimmt für den Uebergang des Fruchtzuckers in Traubenzucker durch Kochen mit Schwefelsäure aus (*Berichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin, 1842. S. 150*).

Soubeiran beobachtete stets bei langer Kochung ein Zurückgehen der Drehung von links nach rechts. Besonders ist der genaue Versuch *a. a. O. S. 291* merkwürdig, in welchem die Flüssigkeit von — 22 auf + 5 zurückging, also eine Differenz von 27 Graden zeigte. Wodurch anders als durch Erzeugung von Traubenzucker ist diese bedeutende Rechtsdrehung erklärlich, wenn man nicht das Allerunwahrscheinlichste annehmen will, nämlich eine Rückbildung in Rohrzucker?

Jedenfalls muss vermuthet werden, dass, wenn die sich erzeugende Ameisensäure in der Flüssigkeit bleibt, sie als Contact-Substanz einen Einfluss ausüben kann, der dem anderer Säuren analog ist. Es spricht daher noch nichts entscheidend gegen die Erzeugung eines besondern, nicht polarisirenden Zuckers, den ich Sirupzucker genannt habe und der auch noch nach Mitscherlich's Vermuthung entsteht, wenn trockner Rohrzucker bei 160° geschmolzen wird (*Berichte der Academie, 1841. S. 391*). Hier wäre er das Product des Einflusses der Wärme *ohne* Wasser, und bei der Kochung käme die Einwirkung des Wassers hinzu, ohne dass die sich verflüchtigende Säure bei freiem Luftzutritt einwirken kann.

Mögen nun fernere Versuche diesen für die Technik wichtigen Gegenstand weiter aufklären; immer wird es mir erlaubt sein, zur Zeit anzunehmen, dass alle in einer Fabrik zur Untersuchung kommenden Zucker und Sirupe ausser einigen färbenden und stickstoffhaltigen Substanzen und zufälligen Beimischungen nur hauptsächlich Mengungen von Rohr- und Sirup-

zucker sein werden, deren Verhältniss zu einander durch die Polarisation auszumitteln sein dürfte.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob Sirupzucker, dem Rohrzucker in gewissen procentischen Verhältnissen zugesetzt, diesen in eben dem Maasse weniger nach rechts polarisiren macht? Um hierüber zur Gewissheit zu kommen, versetzte ich farblose Sirupzucker-Lösung von der Normaldichtigkeit von 1,1056 mit einer Rohrzucker-Auflösung von derselben Dichtigkeit, so dass hiervon 20, 40, 60 oder 80 p. C. in der Masse enthalten waren, und fand, dass die Rechtsdrehung völlig übereinstimmend blieb mit dem Gehalte an Rohrzucker.

Nun war es ohne Schwierigkeit, den Apparat so einzurichten, dass ohne weitere Tabellen oder Rechnungen sogleich der Procentgehalt an Rohrzucker abgelesen, also auf eine bequeme Weise ausgemittelt werden konnte. Da reiner Rohrzucker 56° giebt, Sirupzucker = 0 ist, so befestigte ich auf die Axe des Prisma's E^1, Fig. 6, ein Rad von 90 Zähnen, das in ein zur Seite angebrachtes Getriebe von 14 Zähnen greift, welches also eine ganze Umdrehung macht, während das Prisma 56 Grade des Kreises beschreibt. Denn 56 verhält sich zu 360 (der Gesammtzahl der Grade) wie 14 : 90. Auf das Getriebe ist eine Scheibe L befestigt, welche in 100 Grade getheilt ist. Der festsitzende Zeiger bei L wird also jedesmal die Procente an Rohrzucker anzeigen, welche einer bestimmten Drehung des Prisma's entsprechen.

B. *Speciell durchgeführte Beispiele.*

Wenn ich hier in Einzelheiten eingehe, die für Viele gänzlich überflüssig erscheinen, so dürfte doch Manches denen nützlich sein, welche sich noch nicht mit solchen Untersuchungen beschäftigt haben.

Da, wie sich weiter unten ergeben wird, jede Fabrik zuvörderst auszumitteln hat, wie viel Gehalt an Wasser und reinem Rohrzucker der braune Sirup hat, welchen sie als nicht mehr verkochbar in den Handel bringt, so werde ich erst die Untersuchung eines solchen beschreiben.

1. Grüner Bastern-Sirup.

a. Abwägung. Die Gefässe, worin sie geschieht, sind Glascylinder mit Fuss und flachem Rande, etwa 9,5″ hoch und 1,9″

weit. Auf den Rand ist eine dicke Glasplatte gut aufgeschliffen und kann durch einen Bügel mit Pressschraube fest aufgedrückt werden, so dass der Cylinder in jeder Richtung bewegt werden kann, ohne dass Flüssigkeit verschüttet werden oder Verdunstung stattfinden kann.

Man mittelt vorläufig, und als für immer dienend, ungefähr aus, wie weit der Cylinder durch 100 Gr. Sirup gefüllt wird, und bemerkt die Stelle durch einen Feilstrich.

Die Wage muss bei einer Belastung von 600 Gr. noch auf einige Mgr. genau sein und die Schalenarme, der bequemen Einfüllung wegen, eine Länge von etwa 15″ haben.

Jetzt wird zur Bestimmung des Wassergehaltes des Sirups der wohlgetrocknete Cylinder nebst Glasplatte auf die Wage gebracht, zur Ermittelung der Tara.

Sie sei		213,500 Gr.
Der Cylinder, bis zum Feilstrich mit Sirup gefüllt, hat nun	Brutto	317,575 —
Folglich ist das Gewicht des Sirups	Netto	104,075 —

Zur Anwendung der Tab. *C.* werden zu 3 Th. Sirup 7 Th. Wasser gesetzt, also 3 : 7 = 104,075 zu 242,841 —.

Das gesammte Gewicht, welches also auf die Wage gelegt werden muss, beträgt 317,575 + 242,841 = 560,416 Gr.

Das Zuwägen des Wassers geschieht leicht so, dass man erst etwa 5 Gr. von den Gewichten zurücknimmt, das ungefähr erforderliche Quantum Wasser zugiesst, dann das zurückgesetzte Gewicht wieder aufstellt und das nun noch fehlende Wasser durch eine Pipette mit feiner Oeffnung zutröpfelt, wodurch man die Unannehmlichkeit leicht vermeidet, zu viel Wasser zuzusezzen. Die Methode, eine bestimmte Menge Sirup abzuwägen und das Wasser dem Maasse nach zuzusetzen, kann ich, als nicht genau genug, wenig empfehlen.

Jetzt wird die Glasplatte aufgesetzt und durch den Bügel festgeschraubt, worauf die Auflösung durch Schütteln befördert wird, so lange bis man gewiss überzeugt ist, dass an den Wänden des Glases kein Sirup mehr haftet, was leicht statt-

findet und nicht übersehen werden darf. Bei Rohrzuckern lösen sich die schmierigen Klümpchen oft sehr langsam auf.

b. Bestimmung des Wassergehaltes. Hierzu benutze ich ein Aräometer, welches von 1,0800 — 1,1100 reicht und so gearbeitet ist, dass 5 Zehntausendtheile bequem abgelesen, die dazwischen liegenden Theile noch annähernd abgeschätzt werden können. Ferner ein Thermometer nach Celsius, das nur von 0 — 40° getheilt zu sein braucht*).

Nachdem sich die Luftblasen aus der Lösung bei ruhigem Stehen entfernt haben, wird der Cylinder geöffnet und sogleich das Aräometer langsam eingesenkt, so dass man es nicht eher loslässt als bis es schwimmt. Es zeigt 1,0985.

Zugleich wird die Temperatur ermittelt. Sie ist 21°.
Die Tabelle zeigt für 1,098 bei 21° 21,7 p. C. Wasser
— 1,099 — — 20,9 — — —
Differenz 0,8 p. C.

Auf ein halbes Tausendtheil kommen also 0,4 in Abrechnung, giebt 21,7 minus 0,4 = *21,3 p. C. Wassergehalt* als Resultat des Versuches.

c. Bestimmung des Rohrzuckergehaltes. Es werden ungefähr 120 Gr. des Sirups in etwa eben so viel Wasser gelöst und dann auf die bereits oben (B. XXV. S. 68) beschriebene Weise entfärbt. Hierzu gehören bei sehr dunkel gefärbten Körpern, wozu die hier untersuchte Gattung stets zu rechnen ist, Cylinder von 2 — 3 Fuss Länge bei etwa 1 Zoll Durchmesser. Will man gern mit geringeren Mengen Sirup arbeiten und dadurch die beschwerliche Entfärbung sich erleichtern, so muss man ein Aräometer von kleineren Dimensionen benutzen. Bei seiner Anwendung bedarf es aber um so grösserer Vorsicht in der Bestimmung der Normaldichtigkeit. Diese wird, nachdem die Temperatur genau ermittelt ist, nach Maassgabe der Tabelle A. auf die Weise genommen, dass man so lange Wasser zu der entfärbten Siruplösung zusetzt, bis sie erreicht ist.

---

*) Diese Instrumente so wie die übrigen hierzu nöthigen Glassachen liefert in bekannter zuverlässiger Arbeit Herr J. G. Greiner junior in Berlin, Friedrichsgracht Nr. 49.

Sie zeige nun eine Temperatur von 22°, mithin muss die Normaldichtigkeit nach der Tabelle *1,1045* sein.

Der Cylinder wird, um alle Verdunstung bei nicht sofortiger Füllung der Röhren zu vermeiden, mit der Glasplatte bedeckt.

Da bei Verdünnung der Lösung bis zur Normaldichtigkeit das Aräometer öfters eingesenkt werden muss, so hat man es beim Herausnehmen in Wasser zu stellen und vor dem Wiedergebrauch stets sorgfältig abzuwaschen und mit einem reinen leinenen Lappen abzutrocknen. Zumal bei Anwendung des so bequemen kleinern Aräometers ist diese Vorsicht genau zu beobachten, weil sonst leicht Irrthümer von mehreren Procenten veranlasst werden können.

Jetzt wird ein Beobachtungsrohr (Fig. 3) von der Normallänge von 234 Mm. mit der eben bereiteten Siruplösung von 1,1045 gefüllt und in den Apparat gebracht, so wie es oben B. XXV. S. 69 beschrieben ist. Die Vergleichsflüssigkeit von indigsaurem Eisenoxyd in dem Rohre *M* (Fig. 6) wird ebenfalls nach der Lampenflamme gerichtet, und wenn man nun mit beiden Augen in einer Entfernung von 4—6″ zugleich durch das Prisma E^1 und durch *M* sieht, so wird man durch Drehung des ersteren nach rechts genau die Färbung von Roth im Beobachtungsrohre hervorbringen können, die mit der constanten in *M* übereinstimmt.

Nun kann der Gehalt des Sirups unmittelbar auf der oben beschriebenen Kreisplatte *L* (Fig. 6) abgelesen werden. Er beträgt 60,75 p.C. an Rohrzucker. Diess ist natürlich für trockne Substanz gerechnet *).

Es ist oben ermittelt worden, dass dieser Sirup 21,3 p.C. an Wasser, mithin 78,7 p. C. Rohrzucker und Sirupzucker enthält.

100 Theile trockne Substanz geben nach der eben gemachten Beobachtung 60,75 p. C. Rohrzucker und 39,25 p. C. Sirupzucker.

---

*) Den ganzen hierzu nöthigen Polarisationsapparat nebst Röhren fertigt gut und preiswürdig der Königl. Hof-Mechanikus Herr Maywald in Berlin, Sparwald-Brücke.

Es enthalten 78,7 Th. also 47,81 Rohrzucker
und 30,89 Sirupzucker,
dazu die 21,30 Wasser,
giebt 100,00 des untersuchten Sirups.

2. Ordinairer brauner Manilla-Rohzucker.

Bei Untersuchung eines jeden Rohzuckers ist es erstes Erforderniss, eine möglichst richtige Durchschnittsprobe zu erhalten. Diese wird zur *Ermittelung ihres Gehaltes an Wasser und unlöslichen Stoffen* erst so behandelt, wie ich beim Sirup zur Bestimmung seines Wassergehaltes gezeigt habe, nur dass hier zum Gebrauch der Tab. *B* 3 Theile Wasser auf 1 Theil Zucker genommen werden, also nur etwa 80 Gr. des letztern in den Cylinder zu füllen sind.

Das genaue Nettogewicht sei 78,380 Gr.,
so muss an Wasser zugesetzt werden 235,140 —

Diese Lösung zeige nun 1,098 bei 21° C., so weist die Tab. *B* bei dieser Temperatur und Dichtigkeit
94 p. C. Zuckergehalt nach.
Es sind also 6 — an Wasser und Unreinigkeiten darin.

In den meisten Fällen klärt sich die Auflösung nicht ganz durch Stehenlassen. Feine Theilchen von gleichem specifischem Gewicht mit der Flüssigkeit bleiben darin schweben. Diess kann ihr Volumen, nicht ihre Dichtigkeit vermehren. Man erhält ein genügend richtiges Resultat, wenn die Lösung 24 Stunden ruhig steht, bevor das Aräometer angewandt wird.

Der *Gehalt an Rohrzucker* wird wie oben beim Sirup ausgemittelt. Vor dem Entfärben muss aber die Auflösung völlig klar gemacht werden, was, wenn es nicht durch blosses Filtriren geschehen kann, durch Aufkochen mit etwas frischem Blut oder geschlagenem Eiweiss bewerkstelligt werden muss, denn absolute Klarheit ist zur Beobachtung unumgänglich nöthig, weil noch so gering opalisirende Flüssigkeiten in einer Schicht von 234 Mm. das weisse Licht roth erscheinen lassen, also die richtige Bestimmung des Farbentones durchaus hindern.

Die Temperatur, wobei die Normaldichtigkeit genommen werden soll, sei 13°, so muss nach Tab. *A* erstere 1,1066 sein.

Diese Flüssigkeit, der Polarisation wie oben unterworfen, zeigt 89 p. C. Rohrzucker } trockne Substanz,
also 11 — Sirupzucker }
mithin enthalten die obigen 94 p. C. Rohrzucker:

83,66 p. C. Rohrzucker,
10,34 — Sirupzucker,

94,00 p. C. Rohzucker *ohne* Wasser und Unreinigkeiten (6 p. C.).

Es fragt sich nun, wie viel Sirup und Zucker, wie solche in den Handel kommen, wird dieser Manilla-Zucker liefern?

Werden die Resultate des oben untersuchten Basternsirups zu Grunde gelegt, so ergiebt sich Folgendes.

Der Basternsirup bestand aus 39,25 p. C. Sirupzucker
und 60,75 — Rohrzucker.

Der Manilla-Zucker enthält 10,34 p. C. Sirupzucker. Es werden also diese 10,34 p. C. 16 Theile Rohrzucker bedürfen, um den Sirup des Handels darzustellen, denn:

$$39{,}25 : 60{,}75 = 10{,}34 : 16{,}0.$$

Das richtige Verhältniss von Sirup und Zucker wird daher erhalten, wenn diese 16 p. C. von 83,66 p. C. abgezogen und den 10,34 p. C. zugelegt werden. Mithin stellt sich das Verhältniss folgendermaassen:

67,66 Zucker } trockne Substanz
26,34 Sirup }

94,00.

Werden nun noch die 21,3 p. C. Wasser des verkäuflichen Sirups in Rechnung gebracht, und also die Gleichung

$$78{,}7 : 21{,}3 = 26{,}34 : 7{,}13$$

angewandt, so erhält man $26{,}34 + 7{,}13 = 33{,}47$ an Sirup, daher sich das Endresultat folgendermaassen stellt:

67,66 p. C. verkäuflicher Zucker,
33,47 — — Sirup,

101,13 p. C.

Es hiesse ein ganz fremdes Princip in diese Untersuchungen hineinbringen, wenn die verschiedenen Abzüge, welche bei der Fabrication nothwendig noch stattfinden werden, hier noch Berücksichtigung finden sollten. Jede Fabrik wird da anders zu rechnen haben und es dürfte ihr genügen, wenn die Hauptfrage bis auf $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ p. C. genau durch das hier beschriebene Verfahren gelöst werden kann.

Tabelle B.

Procente an Rohrzucker.

Specifisches Gewicht.

Grade n. C.	8	9	10	11	12	13	14	15
1,088	82,0	82,2	82,4	82,6	82,8	83,0	83,2	83,4
89	83,0	83,2	83,4	83,6	83,8	84,0	84,2	84,4
90	84,0	84,2	84,4	84,6	84,8	85,0	85,2	85,4
91	85,0	85,2	85,4	85,6	85,8	86,0	86,1	86,3
92	86,0	86,1	86,3	86,5	86,7	86,9	87,1	87,3
93	86,9	87,1	87,3	87,5	87,7	87,9	88,0	88,2
94	87,9	88,0	88,2	88,4	88,6	88,8	89,0	89,2
95	88,8	89,0	89,2	89,4	89,6	89,8	89,9	90,1
96	89,8	90,0	90,1	90,3	90,5	90,7	90,8	91,0
97	90,7	90,8	91,0	91,2	91,4	91,6	91,7	91,9
98	91,6	91,7	91,9	92,1	92,3	92,5	92,6	92,8
99	92,5	92,6	92,8	93,0	93,1	93,3	93,4	93,6
100	93,3	93,4	93,6	93,8	94,0	94,2	94,3	94,5
101	94,2	94,3	94,5	94,7	94,9	95,1	95,2	95,4
102	95,1	95,2	95,4	95,6	95,8	96,0	96,1	96,3
103	96,0	96,1	96,3	96,5	96,7	96,9	97,0	97,2
104	96,9	97,0	97,2	97,4	97,6	97,8	98,0	98,1
105	97,8	98,0	98,1	98,3	98,5	98,7	98,8	99,0
106	98,7	98,8	99,0	99,2	99,4	99,6	69,7	99,9
107	99,6	99,7	99,9					

	16	17	18	19	20	21	22	23
1,088	83,6	83,8	84,0	84,2	84,5	84,7	85,0	85,2
89	84,6	84,8	85,0	85,2	85,5	85,7	86,0	86,2
90	85,6	85,8	86,0	86,2	86,4	86,7	86,9	87,1
91	86,5	86,7	86,9	87,1	87,3	87,6	87,9	88,1
92	87,5	87,7	87,9	88,1	88,3	88,5	88,8	89,0
93	88,4	88,6	88,8	89,0	89,2	89,5	89,8	90,0
94	89,4	89,6	89,8	90,0	90,2	90,4	90,7	90,9
95	90,3	90,5	90,7	90,9	91,1	91,3	91,6	91,8
96	91,2	91,4	91,6	91,8	92,0	92,2	92,5	92,7
97	92,1	92,3	92,5	92,7	92,9	93,1	93,3	93,5
98	92,9	93,1	93,3	93,5	93,7	94,0	94,2	94,4
99	93,8	94,0	94,2	94,4	94,6	94,8	95,1	95,3
100	94,7	94,9	95,1	95,3	95,5	95,7	96,0	96,2
101	95,6	95,8	96,0	96,2	96,4	96,6	96,9	97,1
102	96,5	96,7	96,9	97,1	97,3	97,5	97,8	98,0
103	97,4	97,6	97,8	98,0	98,2	98,4	98,7	99,0
104	98,3	98,5	98,7	98,9	99,1	99,3	99,6	99,8
105	99,2	99,4	99,6	99,8				

	24	25	26	27	28
1,088	85,5	85,7	86,0	86,3	86,6
89	86,4	86,6	86,9	87,2	87,5
90	87,4	87,6	87,9	88,2	88,5
91	88,4	88,6	88,8	89,1	89,4
92	89,2	89,5	89,8	90,1	90,4
93	90,2	90,4	90,7	91,0	91,3
94	91,1	91,3	91,6	91,9	92,2
95	92,0	92,2	92,5	92,8	93,1
96	92,9	93,1	93,3	93,6	93,9
97	93,7	93,9	94,2	94,5	94,8
98	94,6	94,8	95,1	95,4	95,7
99	95,5	95,7	96,0	96,3	96,6
100	96,4	96,6	96,9	97,2	97,5
101	97,3	97,5	97,8	98,1	98,4
102	98,2	98,4	98,7	99,0	99,3
103	99,2	99,4	99,6	99,9	

Tabelle C.

3 Theile Sirup in 7 Theilen Wasser.
Procente an Wasser.
Specifisches Gewicht.

Grade n. C.	1,080	81	82	83	84	85	86	87
28	34,4	33,6	32,7	31,9	31,3	30,4	29,6	28,7
27	34,7	33,9	33,0	32,2	31,5	30,7	29,9	29,0
26	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9	30,1	29,2
25	35,2	34,3	33,5	32,7	31,9	31,1	30,3	29,5
24	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1	31,3	30,5	29,7
23	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5	30,7	29,9
22	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9	30,1
21	36,1	35,2	34,3	33,5	32,7	31,9	31,1	30,3
20	36,3	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1	31,3	30,5
19	36,5	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5	30,7
18	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9
17	36,9	36,0	35,1	34,3	33,5	32,7	31,9	31,0
16	37,1	36,2	35,3	34,4	33,6	32,8	32,0	31,2
15	37,3	36,4	35,5	34,6	33,8	33,0	32,2	31,4
14	37,5	36,6	35,7	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5
13	37,6	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7
12	37,8	36,9	36,0	35,1	34,2	33,4	32,6	31,8
11	38,0	37,1	36,2	35,3	34,4	33,6	32,8	32,0
10	38,1	37,2	36,3	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1
9	38,3	37,4	36,5	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3
8	38,5	37,6	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5

	1,088	89	90	91	92	93	94	95
28	27,9	27,1	26,3	25,5	24,8	24,1	3,	22,5
27	28,2	27,4	26,6	25,8	25,1	24,4	23,6	22,8
26	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6	23,8	23,0
25	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5	24,8	24,0	23,2
24	28,8	28,0	27,2	26,4	25,7	25,0	24,2	23,4
23	29,0	28,2	27,4	26,6	25,9	25,2	24,4	23,6
22	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6	23,8
21	29,5	28,6	27,8	27,0	26,2	25,4	24,7	24,0
20	29,7	28,8	28,0	27,2	26,4	25,6	24,9	24,2
19	29,9	29,0	28,2	27,4	26,6	25,8	25,1	24,4
18	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6
17	30,2	29,4	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5	24,8
16	30,4	29,5	28,7	28,0	27,1	26,3	25,6	25,0
15	30,5	29,7	28,9	28,1	27,3	26,5	25,8	25,1
14	30,7	29,9	29,0	28,3	27,4	26,6	25,9	25,2
13	30,9	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3
12	31,0	30,2	29,4	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5
11	31,2	30,4	29,6	28,8	28,0	27,2	26,4	25,7
10	31,3	30,5	29,7	29,0	28,2	27,4	26,6	25,8
9	31,5	30,7	29,9	29,1	28,3	27,5	26,7	25,9
8	31,7	30,9	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0

	10,96	97	98	99	100	101	102	103
28	21,7	21,0	20,2	19,5	18,8	18,1	17,3	16,6
27	22,0	21,2	20,5	19,8	19,1	18,4	17,6	16,9
26	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6	17,8	17,1
25	22,4	21,7	20,9	20,1	19,4	18,7	18,0	17,2
24	22,6	21,9	21,1	20,3	19,6	18,9	18,2	17,4
23	22,8	22,1	21,3	20,5	19,8	19,1	18,4	17,6
22	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6	17,8
21	23,2	22,4	21,7	20,9	20,1	19,4	18,7	18,0
20	23,4	22,6	21,9	21,1	20,3	19,6	18,9	18,2
19	23,6	22,8	22,1	21,3	20,5	19,8	19,1	18,4
18	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6
17	24,0	23,2	22,5	21,7	20,9	20,2	19,5	18,8
16	24,1	23,3	22,6	21,8	21,0	20,4	19,7	19,0
15	24,3	23,5	22,8	22,0	21,2	20,5	19,8	19,1
14	24,4	23,7	22,9	22,2	21,4	20,6	19,9	19,2
13	24,6	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3
12	24,8	24,0	23,2	22,5	21,7	20,9	20,2	19,5
11	25,0	24,2	23,4	22,7	21,9	21,1	20,3	19,6
10	25,1	24,3	23,6	22,8	22,0	21,3	20,5	19,8
9	25,2	24,5	23,7	22,9	22,2	21,4	20,6	19,9
8	25,3	24,6	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0

	1,104	105	106	107	108	109	110
28	15,8	15,1	14,4	13,7	13,0	12,3	11,6
27	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3	12,6	11,9
26	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5	12,8	12,1
25	16,5	15,7	15,0	14,3	13,6	12,9	12,2
24	16,7	15,9	15,2	14,5	13,8	13,1	12,4
23	16,9	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3	12,6
22	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5	12,8
21	17,2	16,5	15,7	15,0	14,3	13,6	12,9
20	17,4	16,7	15,9	15,2	14,5	13,8	13,1
19	17,6	16,9	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3
18	17,8	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5
17	18,0	17,3	16,5	15,8	15,0	14,3	13,6
16	18,2	17,4	16,7	16,0	15,2	14,4	13,7
15	18,4	17,6	16,9	16,1	15,4	14,6	13,9
14	18,5	17,7	17,0	16,2	15,5	14,8	14,1
13	18,6	17,8	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2
12	18,8	18,0	17,3	16,5	15,8	15,0	14,3
11	18,9	18,2	17,5	16,7	16,0	15,2	14,5
10	19,0	18,3	17,6	16,9	16,2	15,4	14,7
9	19,2	18,5	17,7	17,0	16,4	15,6	14,8
8	19,3	18,6	17,8	17,1	16,5	15,8	15,0

XIII.

Thermochemische Untersuchungen.

Von

A. CHODNEW aus St. Petersburg.

1) Die Untersuchungen über die Wärme, mit denen sich früher besonders die Physiker beschäftigt haben, sind in der letzten Zeit auch ein wichtiger Gegenstand der Arbeiten mehrerer Chemiker geworden. Die dabei von Hess erhaltenen Resultate, nämlich das Princip der proportionalen Verhältnisse zwischen den Wärmeentwickelungen, wenn sich die Körper in mehreren Verhältnissen verbinden, das Princip der Beständigkeit der Wärmeentwickelungen, es geschehe die Verbindung auf directem oder indirectem Wege; dann seine Bemerkungen über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze, endlich seine Urtheile über Berzelius's und Graham's Meinungen von der An-

ordnung der Bestandtheile des sauren schwefelsauren Kali's ($\dot{K}, 2\ddot{S} + \dot{H}$), bestätigen die Wichtigkeit der thermochemischen Untersuchungen.

2) Die Wärme, welche sich bei den chemischen Verbindungen entwickelt, ist entweder eine blosse Erscheinung, eine blosse Folge jener Verbindungen, oder sie ist ein Stoff, der von einem andern ausgeschieden wird, welcher zu einem dritten mehr Verwandtschaft hat, und ist folglich chemisch, d. h. in bestimmter Quantität mit anderen Körpern verbunden. Obgleich die letzte Hypothese einfacher und besser einige Thatsachen erklärt, und obgleich die blosse Thatsache der latenten Wärme schon sehr für sie spricht, so hat doch die erste Hypothese viel und Viele auf ihrer Seite. Ohne hier die eine oder die andere von beiden Hypothesen zu vertheidigen, will ich nur die Resultate mittheilen, welche ich bei meinen thermochemischen Untersuchungen über die Auflösung einiger Salze in Wasser erhalten habe.

3) Es ist schon lange bekannt, dass die Salze, wenn man sie in Wasser auflöst, einen Theil der Wärme des letztern absorbiren, so dass die Temperatur der Auflösung niedriger als die des angewandten Wassers wird. Es ist auch bekannt, dass dieselben Salze, nachdem sie das Krystallwasser verloren haben, die Temperatur der Auflösung erhöhen.

Man beschäftigte sich aber nicht mit der Bestimmung der Menge der Wärmeabsorption im ersten Falle und der Wärmeentwickelung im letzten Falle, um daraus etwas Gesetzmässiges zu folgern.

4) Meine Untersuchungen liefern folgende Resultate:

a) Wenn man die Salze, welche Krystallwasser enthalten, oder Salze, welche ihrer Natur nach immer wasserfrei sind, in Wasser auflöst, so wird die Temperatur der Auflösung immer niedriger, als die des Wassers war, d. h. es wird eine gewisse Menge von der Wärme absorbirt. Die Wärmemenge ist verschieden für die verschiedenen Salze. Wovon aber jene Verschiedenheit abhänge, kann man nicht aus diesen Versuchen ersehen.

b) Wenn man die wasserfreien Salze (die aber ihrer Natur nach im wasserhaltigen Zustande existiren können) in Was-

ser bringt, so erhebt sich die Temperatur des Wassers; also entsteht in diesem Falle eine Wärmeentwickelung.

c) Die Menge der sich entwickelnden Wärme hängt von der Menge des Krystallwassers der Salze ab, d. h. ein Salz, wenn man es im wasserfreien Zustande in Wasser bringt, verbindet sich chemisch mit einer Quantität des Wassers, einer solchen Quantität, welche nothwendig ist, um wasserfreies Salz in wasserhaltiges zu verwandeln, und die mit dem Salze verbundene Wärme wird frei und erhebt die Mischungstemperatur.

d) Obgleich man nicht sagen kann, dass die Mengen der sich entwickelnden Wärme für alle Salze proportional den Massen des Wassers sind, welches sich mit den wasserfreien Salzen verbindet, so ist diess doch sehr wahrscheinlich für die gleichartigen Salze.

5) Die Versuche darüber wurden in einer Glasflasche ausgeführt von ungefähr 500 Gr. Capacität, mit einem ziemlich langen Halse versehen, so dass man sie bequem beim Auflösen des Salzes in der Hand halten konnte.

Das Thermometer, dessen ich mich bediente, war ein hunderttheiliges und gab fast genau die Temperatur des hundertsten Theils eines Grades an. Ich habe nur leicht auflösbare Salze genommen, um den Verlust der Wärme durch den Einfluss der umgebenden Luft zu vermeiden. Deswegen hatte auch das Wasser eine der des Zimmers sehr nahe kommende Temperatur; der Unterschied zwischen beiden war von 1—1,5°.

6) Bei der Einfachheit der Instrumente liess sich erwarten, dass diese Untersuchungen sehr leicht und schnell ausgeführt werden könnten, aber in der That ist es ganz anders. Bei jedem Salze, ehe es zum Versuche gebraucht werden konnte, musste durch Glühen oder durch fortdauernde Verwitterung untersucht werden, ob es wirklich dasselbe war, für welches ich es hielt, d. h. in Hinsicht der Menge des Krystallwassers. Ausserdem konnte das Thermometer, wie ich schon früher erwähnt habe, nicht genau die hundertsten Theile eines Grades angeben, während 0,01° oft einen bedeutenden Einfluss auf die Resultate hat. Darum war ich genöthigt, denselben Versuch einige Male zu wiederholen; die Arbeit ging daher nur langsam von Statten.

7) Die Zahl, welche die Menge der sich entwickelnden

und der absorbirten Wärme ausdrückt, wird aus folgender Formel erhalten:

$$x = \frac{mbt}{a},$$

wo m das Gewicht des Wassers und der Flasche, das des Halses ausgenommen, und das Gewicht des aufgelösten Salzes ist, wenn beide letztere auf die Wärmecapacität des Wassers reducirt sind; t ist der Temperaturunterschied des Wassers vor und nach dem Versuche; b ist das Atomgewicht, a das Gewicht des aufgelösten Salzes; folglich ist x die Wärmemenge für 1 At. des Salzes.

8) Es ist auf den Einfluss des Thermometers und der umgebenden Luft keine Rücksicht genommen worden, denn das Gewicht des Thermometers ist hinsichtlich der ganzen Masse sehr unbedeutend, und die Temperatur des Zimmers, wie ich es schon früher angeführt habe, war von der des Wassers wenig verschieden, und die Zeit, welche ich brauchte, um den Versuch zu machen, war so kurz, dass die Temperatur auch beinahe keinen Einfluss haben konnte.

Ich werde hier nur diejenigen Versuche anführen, welche ich für richtig halten kann. Einige der erhaltenen Resultate sind Thatsachen, welche allein für die Wissenschaft überhaupt von Werth und Interesse sind, andere aber führen zu mehr oder weniger wichtigen Schlüssen in thermochemischer Hinsicht.

9) Auflösung des Chlornatriums.

Wassermenge 300 Gr.

Gewicht der Flasche ohne das des Halses 69,97 Gr., welches, auf die Wärmecapacität des Wassers reducirt, d. h. mit 0,19 *) multiplicirt, 13,296 Gr. Wasser macht.

Salz 4,255 Gr., welches, mit 0,214 multiplicirt (spec. Wärme des Chlornatriums), 0,9106 giebt.

Die ganze Summe 314,2066.

Temperatur des Wassers 16,7°.

Die der Auflösung 16,46°.

Unterschied zwischen beiden 0,24°.

---

*) Die spec. Wärme wird überall nach Regnault's Tabellen genommen.

Atomgewicht des Salzes 7,33, das des Sauerstoffes als Einheit genommen.

Diese Zahlen geben 129,8 Wärmeeinheiten für 1 Atom Chlornatrium.

Bei einem zweiten Versuche wurden 300 Gr. Wasser und 8,51 Gr. Salz genommen. Der Temperaturunterschied war 0,46°; die diesem entsprechende Wärmemenge ist 124,8 gleich. Ein dritter Versuch, in dem ich 400 Gr. Wasser und 12,765 Gr. Salz gebraucht habe, gab mir 0,54° für den Temperaturunterschied, welcher 129 Wärmeeinheiten entspricht.

Wenn man das Mittel aus den drei Zahlen nimmt, so bekommt man 127,8 für die Wärme, welche durch 1 At. des aufgelösten Chlornatriums absorbirt wird.

10) Bei der Auflösung des Chlorammoniums habe ich Folgendes erhalten.

Ich nahm 300 Gr. Wasser, 4,255 Gr. Salz, welches letztere, mit 0,2324 (spec. Wärme des Salzes) multiplicirt, 0,988 macht. Die Temperatur des Wassers war 17,15°, die der Auflösung 16,15°, der Unterschied zwischen beiden 1°; Atomgew. des Salzes 6,695.

Diese Zahlen geben 512,9 Wärmeeinheiten.

Der zweite Versuch ist mit 300 Gr. Wasser, 17,021 Gr. Salz angestellt worden; der Temperaturunterschied war 3,9°, welcher 506,3 Wärmeeinheiten entspricht.

Der dritte Versuch, mit 400 Gr. Wasser und 4,255 Salz, gab 0,74° für den Temperaturunterschied, der 501 Wärmeeinheiten giebt.

Das Mittel aus den 3 erhaltenen Zahlen ist 507.

11) Auflösung des Chlorkaliums, dessen spec. Wärme 0,172 ist.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,75°	516,1	9,325
2. —	300 —	8,51 —	1,50	517,3	—
3. —	400 —	8,51 —	1,13	513,5	—

Das Mittel aus den 3 Wärmezahlen = 515,6.

12) Auflösung des schwefelsauren Kali's, dessen spec. Wärme 0,1901 ist.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	8,51 Gr.	0,94°	379,4	10,91
2. —	300 —	17,021 —	1,86	377,9	—
3. —	400 —	4,255 —	0,36	382,2	—

Die Mittelzahl = 379,6.

13) Auflösung des wasserhaltigen kohlensauren Natrons.

Da wir nur die spec. Wärme des wasserfreien kohlensauren Natrons kennen, die des wasserhaltigen uns aber unbekannt ist, so zog ich, um das Salz auf die Wärmecapacität des Wassers zu reduciren, von der Quantität des Salzes die in ihm enthaltene Krystallwassermenge ab, rechnete sie zum Auflösungswasser hinzu und reducirte dann die zurückbleibende Quantität des Salzes auf die Wärmecapacität des Wassers. Dasselbe habe ich mit den anderen wasserhaltigen Salzen gemacht.

So z. B: habe ich 4,255 Gr. wasserhaltigen kohlensauren Natrons genommen; diese Quantität enthält 2,671 Gr. Wasser und 1,584 Gr. wasserfreies Salz, welches, mit 0,27275 (spec. Wärme des wasserfreien kohlensauren Natrons) multiplicirt, 0,4321 Wasser hervorbringt.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,75°	999,4	17,921
2. —	300 —	8,510 —	1,44	969,5	—

Die mittlere Zahl = 984,4.

14) Auflösung des wasserhaltigen schwefelsauren Natrons.

Die spec. Wärme des wasserfreien schwefelsauren Natrons ist 0,23115.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,75°	1123	20,1686
2. —	300 —	17,021 —	2,96	1138	—

Die Mittelzahl = 1130,5.

15) Auflösung des wasserhaltigen schwefelsauren Zinkoxyds.

Die spec. Wärme des wasserfreien schwefelsauren Zinkoxyds ist 0,1656.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,13°	179,7	17,9175
2. —	300 —	12,765 —	0,40	179,7	—

Die Mittelzahl = 175,8.

Ein zweites Mal habe ich, mit 300 Gr. Wasser und 4,255 Gr. Salz den Temperaturunterschied bekommen, der 0,15° gleich war und dem 199,2 Wärmeeinheiten entsprechen.

16) Auflösung der wasserhaltigen schwefelsauren Talkerde.

Die spec. Wärme des wasserfreien Salzes ist 0,22159.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,21°	241,2	15,4687
2. —	300 —	8,510 —	0,42	243,2	—

Die Mittelzahl = 242,2.

17) Auflösung des wasserhaltigen Chlorbaryums.

Die spec. Wärme des wasserfreien Salzes ist 0,08957.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255	0,25°	281,4	15,244.

Derselbe Versuch wurde 3 oder 4 mal und zu verschiedener Zeit angestellt und das Resultat war immer dasselbe.

18) Auflösung des wasserhaltigen phosphorsauren Natrons.

Die spec. Wärme des wasserfreien Salzes ist 0,22833.

	Wasser.	Salz.	Temperatur-unterschied.	Wärme-menge.	Atomgew.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,73°	2436	44,86
2. —	300 —	4,255 —	0,75	2511	—

Die Mittelzahl = 2473,5.

19) Um die oben erhaltenen Resultate besser mit einander vergleichen zu können, werde ich sie in einer Tabelle zusammenstellen, wo ich auch die Temperaturerniedrigung für 300 Gr. Wasser und 4,255 Salz, die spec. Wärme der Salze, das spec. Gewicht einiger von ihnen, das Atomgewicht und noch die Menge der Absorptionswärme von 1 Gr. Salz angeben werde.

Salze.	Temp.-Unterech.	Wärme-menge für 1 At.	Wärme-menge f. 1 Gr.	Spec. Gew.	Spec. Wärme.	Atom-gew.
$NaCl$	0,24°	125,1	17,6	2,17*) (G.)	0,214	7,3355
NH_4Cl	1,00	505,0	78,9	1,45 (W.)	0,2324	6,6961
KCl	0,75	525,0	55,3	1,836 (K.)	0,17295	9,325
$K\ddot{S}$	0,48	382,2	35,0	2,636 (W.)	0,1901	10,91
$Na\ddot{C}+10\dot{H}$	0,75	999,4	55,76	1,51 (G.)	0,27275	17,9218
$Na\ddot{S}+10\dot{H}$	0,75	1123,0	55,71	Unbekannt	0,23115	20,1686
$Zn\ddot{S}\dot{H}+6\dot{H}$	0,15	199,3	11,10	1,912 (G.)	0,1656	17,9175
$Mg\ddot{S}\dot{H}+6\dot{H}$	0,91	241,2	15,5	2,13 (K.)	0,22159	15,4687
$BaCl+2\dot{H}$	0,25	281,4	18,4	Unbek.	0,08957	15,2446
$Na_2\ddot{P}\dot{H}+24\dot{H}$	0,75	2436,0	54,3	—	0,22833	44,9606.

20) Man sieht aus der Tabelle, dass die absorbirte Wärmemenge für die verschiedenen Salze sehr verschieden ist. Es ist schwer, den Grund dieser Erscheinung anzugeben. Man kann hier nicht sagen, dass die ungleiche Löslichkeit der Salze die Ursache dieser Verschiedenheit ist, da alle diese Salze beinahe gleich leicht auflösbar sind und der Unterschied z. B. zwischen den absorbirten Wärmemengen des Chlornatriums und Chlorammoniums, oder zwischen denen des kohlensauren Natrons und der schwefelsauren Talkerde sehr bedeutend ist. Man kann auch nicht sagen, dass diejenigen Salze, welche weniger Wärme absorbiren, vielleicht Krystallwasser aufzunehmen im Stande sind, und dass darum die Temperaturerniedrigung so gering bei ihrer Auflösung ist. Denn nicht alle von mir aufgelösten Salze sind wasserfreie Salze, und die wasserfreien können nicht bei gewöhnlicher Temperatur wasserhaltig werden.

Wenn man die Zahlen, welche die Menge der absorbirten Wärme ausdrücken, mit einander vergleicht, so kann man auch nicht die Abhängigkeit dieser Zahlen von den anderen, die in den übrigen Theilen der Tabelle enthalten sind, entdecken; es kann sein, dass mit der Zeit bei einer grössern Zahl von Thatsachen diese Erscheinung einem Gesetze untergeordnet wird.

*) G., W. und K. sind die Anfangsbuchstaben der Namen der Personen, welche das spec. Gewicht bestimmt haben.

Für jetzt bleibt uns dieses nur zu wünschen, oder vielmehr zu erwarten. Und es ist sehr wahrscheinlich, dass, eben so wie die spec. Wärme einiger untersuchten Dämpfe mit ihrer Dichtigkeit in indirectem Verhältnisse steht, auch die von den Salzen bei ihrer Auflösung absorbirte Wärmemenge von der Dichtigkeit ihres neuen Zustandes abhängt; aber diese Abhängigkeit ist so complicirt, dass im ersten Augenblicke es unmöglich ist, sie aufzufinden.

XIV.

Ueber die Ursache der allmähligen Trübung achromatischer Objectivgläser.

Vom

Prof. G. SUCKOW in Jena.

Wiederholt habe ich auf der Berührungsfläche der beiden Objectivgläser achromatischer Fernröhre trübe Stellen beobachtet, welche bei einer genauern mikroskopischen Untersuchung anfangs nur ein Aggregat matter Puncte in der Weise bilden, dass die Oberfläche wie mit dem ersten Hauche einer Infection angelaufen erscheint. Von diesen Puncten aus pflanzen sich aber allmählig krebsartig dendritenähnliche Verzweigungen fort, welche dann die Klarheit beobachteter Gegenstände in einem nicht geringen Grade beeinträchtigen.

Die zwar nicht luftdichte, aber doch sehr genau anschliessende messingene Fassung um dergleichen Objectivgläser, so wie der Umstand, dass sich sowohl Flintglas als Crownglas in ihrem ganz isolirten Zustande im Laufe der Zeiten gegen die fortwährende Einwirkung der Luft und des Staubes unverändert behaupten, machen es schlechthin unmöglich, hier an alleinige Luftwirkung oder an eingedrungene Staubtheile und deren Wirkung zu denken *).

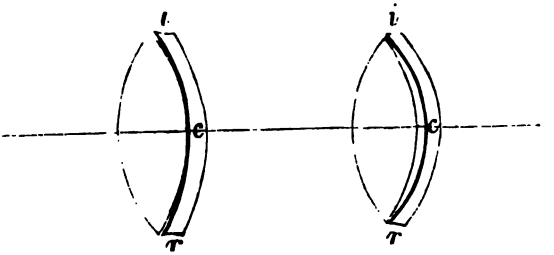
Also bleibt nur die Möglichkeit übrig, dass die Bestandtheile des Flintglases auf die des Crownglases durch gegenseitigen Contact gewirkt haben.

---

*) Prechtl schreibt diese Trübung eingedrungenem Staube zu. S. dessen prakt. Dioptrik. Wien 1828. S. 271.

Zur gehörigen Beurtheilung dieses Processes hat man zuerst die Conture und Construction der beiden Objective zu beachten, indem, wie die Figuren 1 und 2 darstellen, oft eine partielle

Fig. 1. Fig. 2.



Berührung beider Gläser, nämlich, wie Fig. 1 andeutet, entweder in der Nähe der optischen Axe, oder, wie Fig. 2 bezeichnet, an den Rändern stattfindet, je nachdem das Flintglas an der innern Seite *i c r* mehr oder weniger concav geschliffen ist; man hat ferner den Umstand zu berücksichtigen, dass jederzeit nur die concave Fläche *i c r* des Flintglases dergleichen Trübungen trägt, welche entweder nach dem Mittelpuncte oder nach dem Rande hin ihr Maximum erreichen, je nachdem das Flintglas nach der Art seiner Krümmung mehr mit dem Mittelpuncte oder mehr mit dem Rande dem Crownglase genähert ist; man hat sich ausserdem zu erinnern, dass das Crownglas eine Verbindung des Natrons und der Kalkerde mit einem Ueberschusse an Kieselsäure, dagegen das Flintglas eine Verbindung der Kieselsäure und des Kali's mit einem Ueberschusse an Bleioxyd ist; man hat endlich zu berücksichtigen, dass, wie solches sehr viele Verhältnisse darzuthun scheinen, diese Bestandtheile in ihrer Vereinigung zu Flint- oder Crownglas blos glasartig umgebildet sind, also wie die Substanzen des Opals, Obsidians und Pechsteines blos chemische Gemenge, keineswegs aber homogene Verbindungen ihrer Bestandtheile darstellen.

Vereinigt man diese Umstände mit der Wirksamkeit einer sogenannten trocknen (Zamboni'schen) volta'schen Säule, so scheint die Ansicht nicht ungereimt, dass sich in dergleichen Fällen unter Mitwirkung einer geringen, durch die nicht ganz luftdicht schliessende Fassung eingedrungenen Menge von atmosphärischer Feuchtigkeit die überschüssige Kieselsäure des

Crownglases mit dem Ueberschusse des Bleioxyds vom Flintglase zu kieselsaurem Bleioxyd umgebildet und sich auf der Flintglasfläche in dendritischer Form niedergeschlagen habe; ein kieselsaures Bleioxyd, welches nach meinen Versuchen durch eine warme weingeistige, mittelst feiner Leinwand aufgetragene Kalilösung und durch nachheriges Behandeln des Glases mit *Caput mortuum vitrioli* vertilgbar ist.

XV.

Ueber die mit Chromsäure construirten galvanischen Ketten.

Von

POGGENDORFF.

(Mittheilungen der Berl. Acad.)

In neuerer Zeit ist von mehreren Seiten her (von Bunsen in Marburg, von Leeson und Waringtон in London) die Chromsäure oder vielmehr ein Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure als Ersatzmittel für die Salpetersäure in der Grove'schen Kette benutzt und empfohlen worden, hauptsächlich aus dem Grunde, weil dabei die mit der Anwendung der letztern Säure verbundenen unangenehmen Dünste wegfallen. Man hat indessen noch keine Messungen, aus welchen die Wirksamkeit der Chromsäure zu galvanischem Behufe gehörig zu beurtheilen wäre. Diess hat den Verf. veranlasst, sowohl mit dieser Säure, als mit Salpetersäure und mit Kupfervitriollösung einige Ketten zu construiren und deren Constanten durch Messungen mittelst der Sinusbussole numerisch zu bestimmen.

Alle diese Ketten hatten gleiche Dimensionen, die Platten waren 1 Zoll breit, $2\frac{1}{2}$ Z. tief eingetaucht und 9,5 Lin. auseinander. Die positive Platte, aus amalgamirtem Zink bestehend, war in verdünnte Schwefelsäure (1 Gewichtsth. concentrirter Säure und 9 Gwth. Wasser) eingetaucht. Die negative, successiv aus Kohle, Platin und Kupfer bestehend, wurde entweder von Salpetersäure, oder Chromsäure, oder Kupfervitriollösung aufgenommen, die von der Schwefelsäure durch ein poröses Thongefäss getrennt war.

Die Salpetersäure hatte ein spec. Gew. = 1,30. Die Chromflüssigkeit bestand aus 3 Gewichtsth. saurem chromsaurem Kali, 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und 18 Gwthl. Wasser. Sie enthielt also, nach Warington's Vorschrift, die beiden ersten Körper in einem solchen Verhältnisse, dass nach Reduction der Chromsäure auf Chromoxyd die Flüssigkeit schwefelsaures Chromoxyd-Kali enthalten musste, mithin die Fällung von Chromoxyd verhindert wurde. Die Kupferlösung endlich bestand aus 1 Th. Kupfervitriol und 4 Th. Wasser.

Nachfolgendes waren die Resultate der Messungen:

	Wesentl. Widerstand.	Elektromotor. Kraft.
Schwefelsäure — Salpetersäure		
Zink, amalg. — Kohle	6,30	21,06
Zink, amalg. — Platin	5,04	21,99.
Schwefelsäure — Chromflüssigkeit		
Zink, amalg. — Kohle	12,28	21,61
Zink, amalg. — Platin	8,30	13,42
Zink, amalg. — Kupfer	6,34	13,20.
Schwefelsäure — Kupfervitriollösung		
Zink, amalg. — Kupfer	14,72	13,63.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Chromsäure in Betreff der Wirksamkeit in keiner Combination den Vorzug vor der Salpetersäure besitzt (zumal die Combination mit Kohle keinen ganz constanten Strom liefert), wohl aber stärker wirkt als die Kupferlösung. Wo man also eine stärkere Wirkung zu haben wünscht, als die Daniell'sche Kette gewährt, und zugleich die Ausdünstungen der Salpetersäure fürchtet, kann die Chromsäure mit Nutzen angewandt werden.

In theoretischer Hinsicht ist der Umstand merkwürdig, dass das Platin mit der Chromsäure keine grössere Kraft entwickelt als das Kupfer, und nur etwa $\frac{2}{3}$ von der Kraft, welche es mit der Salpetersäure liefert. Es zeigt diess augenscheinlich, dass die Wirkung solcher leicht desoxydirbaren Säuren nicht blos darin besteht, den vom Strome zum negativen Metalle geführten Wasserstoff zu oxydiren, sondern noch zum Theil unbekannter Art ist.

Endlich erhellt aus dem Obigen, dass man bei Anwendung von Chromsäure besser thut, Kupfer als Platin zum negativen Metall zu nehmen.

XVI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chem. und Pharm. Von Wöhler und Liebig. Oct. 1842.

Ueber die künstliche Darstellung des Camphers der Laurineen. Von Rochleder.

Ueber das Atomgewicht des Chlors, des Kaliums und des Silbers. Von Marignac.

Ueber eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwickelung. Von Schafhäutl.

Ueber ein neues chromhaltiges Alkali- und Thonerdesilicat. Von Demselben.

Ueber das ätherische Oel der Birke. Von Sobrero.

Ann. d. Phys. u. Chem. Von Poggendorff. 1842. No. 12.

Thermochemische Untersuchungen. Von H. Hess.

Literatur.

Chemie als natürliche Grundlage wissenschaftlicher Natur- und Gewerbkunde, nach den wichtigsten Resultaten physikalischer und chemischer Forschungen über die Bestandtheile, Zusammensetzungsweise und Beschaffenheit in Künsten und Gewerben anwendbarer Körper. Mit Antworten auf 3 Preisfragen: die Eigenwärme, den Isomerismus und den Dimorphismus der Körper betreffend. Von K. A. Neumann, k. k. wirkl. Gubernial- u. Commerzienrath etc. Prag, J. G. Calve'sche Buchhandl. Frankf. a. M., J. C. Hermann'sche Buchhandl. 1842. gr. Fol. 22 Bogen.

Die theoretische Chemie, nebst Hinweisungen ihrer Anwendung auf analytisch-chemische Untersuchungen. Zunächst für Studirende der Medicin bearbeitet von Dr. C. H. Tielle, Privatdocent der Physik u. Chemie a. d. Univ. zu Kiel. Anorganische Chemie. 1. Heft. (Mit 1 Tafel.) Kiel 1842, Verlag von Chr. Bünsow. (Das Ganze wird 3 Lieferungen umfassen.)

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. 2. Bd. 2. Liefr. (In der Reihe die 8. Liefr.) Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn. (Chinin-Circularpolarisation.)

Huschke, E., Rede über den Einfluss der Naturwissenschaften, bei Uebernahme des Prorectorats an der Universität zu Jena am 6. Aug. 1842 gehalten. Lex.-8. Leipzig, Voss. geh. 3¾ Ngr.

XVII.

Ueber das Krystallsystem des Zuckers und der Weinsteinsäure.

Von

EMIL WOLFF.

(Mit 2 Kupfertafeln.)

1. Krystallsystem des Zuckers.

Die eigenthümliche Hemiëdrie der augitartigen Paare von Flächen an den Krystallen des Zuckers und der Weinsteinsäure scheint, so weit es mir bekannt ist, zuerst von Herrn Hankel beobachtet und bei Gelegenheit einer Abhandlung über das thermo-elektrische Verhalten dieser Krystalle beschrieben zu sein (*Poggend. Annalen Bd. XLIX. S. 495*). Herr Hankel hat an den Krystallen des Zuckers folgende Flächen beobachtet und nach Naumann bezeichnet: $0P, \infty P, \infty P\infty + P\infty, (P\infty)$ u. $-P$; die Winkel sind von ihm nur mit dem Anlegegoniometer gemessen worden; sie sind folgende: ∞P zu $\infty P = 100°$; $0P$ zu $\infty P\infty = 103° 30'$; $+P\infty$ zu $\infty P\infty = 116° 15'$.

Ausgezeichnet schöne Krystalle von Zucker, welche ich durch die Gefälligkeit der Herren Marchand und Ventzke zu beobachten Gelegenheit hatte, lenkten zuerst meine Aufmerksamkeit auf dieses Krystallsystem und veranlassten mich, dasselbe einer ausführlichen krystallographischen Betrachtung zu unterwerfen, deren Resultate, wie ich glaube, wohl von allgemeinerem Interesse sein dürften, da sie auch noch, ausser der eigenthümlichen Meroëdrie gewisser Flächen, eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Krystallsystems des Zuckers, so wie auch der Weinsteinsäure, kennen lehren, von deren Auftreten in entschiedener Klarheit und Selbstständigkeit diese beiden Substanzen uns wohl die ersten interessanten Beispiele darbieten möchten.

Bei der folgenden Darstellung des Krystallsystems des Zuckers gehe ich, nach der Methode des Herrn Prof. Weiss, von einem Hendyoëder aus, dessen drei auf einander rechtwinklig stehende Axen im vorliegenden Falle dieses einfache Verhältniss zu einander haben:

$$a : b : c = \sqrt{18} : \sqrt{12} : 1 = 3\sqrt{2} : 2\sqrt{3} : 1$$
$$a : b = \sqrt{3} : \sqrt{2}\,;\quad a : c = 3\sqrt{2} : 1.$$

Der Winkel also, unter welchem die Seitenflächen zu einander geneigt sind, wird nach diesem Verhältniss berechnet: *sin.* : *cos.* $= \sqrt{3} : \sqrt{2} = 50^\circ 46'$; der doppelte mithin $= 101^\circ 32'$; für die Neigung der Schiefendfläche gegen die Axe ist *sin.* : *cos.* $= \sqrt{18} : 1 = 76^\circ 44'$. Das so eben angeführte Grundverhältniss der Axen ist aus den Ergebnissen einer grössern Anzahl von Messungen abgeleitet, welche ich mit einem Reflexionsgoniometer angestellt habe. Der Neigungswinkel der Schiefendfläche gegen die Axe stimmt fast genau überein mit dem vom Herrn Hankel angegebenen, so wie auch mit den durch eigene Messungen gefundenen (nämlich reichlich $76^\circ 30'$). Der Winkel in der Säule weicht etwas mehr ab; ich fand ihn gewöhnlich nur ungefähr $= 101^\circ$; dennoch bin ich von der Richtigkeit des oben aufgestellten Verhältnisses fest überzeugt, zumal da eben die vollkommensten Krystalle, die ich gemessen habe, einen Säulenwinkel zeigten, der sich dem durch Berechnung aus jenem Verhältnisse gefundenen sehr annäherte. Vollkommen genaue Messungen des Säulenwinkels lassen sich an den Krystallen des Zuckers wohl kaum anstellen, da an diesen die Flächen der Säule fast immer eine etwas gebogene und gebogene Oberfläche haben, ein Verhalten, welches in den Endflächen nicht stattzufinden pflegt. Ich lege deshalb dieses Axenverhältniss dem Systeme zu Grunde und leite aus demselben die verschiedenen Neigungswinkel vermittelst bekannter Formeln ab. Zunächst findet man die Neigung von $M = [a : b : \infty c]$ gegen $P = [a : c : \infty b]$ (Fig. 1) $= \sqrt{98} : \sqrt{2} =$ *tang.* $< 81^\circ 40'$; der gesuchte Winkel ist also $= 98^\circ 20'$.

In der weitern Entwickelung des Systems ist zunächst eine Schiefendfläche des hintern Endes zu beschreiben; ihre Neigung gegen die vordere P wurde gemessen $= 141^\circ$; die Neigung gegen die Axe ist also $= 64^\circ 30'$. Es geht aus diesen Winkelverhältnissen klar hervor, dass wir dieser Fläche (v; Fig. 2) das Zeichen $[\frac{1}{2} a' : c : \infty b]$ beizulegen haben, ein Verhältniss, wie es in den 2- und 1gliedrigen Systemen allerdings sonst nur als grosse Seltenheit nachgewiesen worden ist. Die Rechnung giebt für die Neigung dieser Fläche gegen die

Axe: *sin.*: *cos.* = 3 : $\sqrt{3}$ = 64° 44′, also gegen die Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante = 115° 16′; der Neigungswinkel von *v* gegen *M* ist *sin.* : *cos.* = $\sqrt{102}$: $\sqrt{8}$ = 74° 22′; der Supplementwinkel also = 105° 39′.

Mit dieser merkwürdigen Fläche, die sich ganz analog der gewöhnlichen Schiefendfläche der 2- und 1gliedrigen Systeme [$\frac{1}{3}a' : c : \infty b$] verhält, stehen die übrigen an den Krystallen des Zuckers von mir beobachteten Flächen in einem nahen Zusammenhange. Es findet sich jetzt eine Fläche, welche in eine Kantenzone gehört, die von einer Seitenfläche über die hintere Schiefendfläche nach der entgegengesetzten Seitenfläche der Säule geht; diese Zone ist offenbar zu vergleichen mit der sogenannten zweiten Kantenzone der gewöhnlichen 2- und 1gliedrigen Systeme; anstatt aber sonst das Zeichen ihrer Zonenaxe = (*a*; *b* + 3*c*), wird es in unserem Falle = (*a*; *b* + 2*c*); ausserdem fällt die Fläche *r* (Fig. 5 u. 6) in die Diagonalzone der Schiefendfläche des Systems und wird also leicht deducirt, ihr Zeichen = [*a* : $\frac{1}{3}$ *b* : *c*], durchaus das Analogon unserer gewöhnlichen Diagonalfläche = [*a* : $\frac{1}{4}$ *b* : *c*]. Für die Neigung der Fläche *r* gegen *P* giebt das Verhältniss *sin.* : *cos.* = $\sqrt{38}$: $\sqrt{37}$ den Winkel 49° 26′ + 90° = 139° 26′. Den Neigungswinkel der Fläche *r* gegen *M* und *v* findet man leicht, wenn man das durch die Flächen *M* und *v* gebildete Hendyoëder betrachtet, dessen scharfe Endkante durch [*a* : $\frac{1}{3}$ *b* : *c*] abgestumpft wird. Für die Neigung nämlich gegen die Seitenfläche erhält man $\sqrt{204}$: 11 = 52° 24′; sein Supplementwinkel ist der gesuchte = 127° 36′; ferner für die Neigung derselben Fläche gegen die Schiefendfläche des neuen Hendyoëders ist 3$\sqrt{204}$: 32 = 53° 15′, also der gesuchte Winkel ist = 126° 45′.

Eine andere Fläche, die ebenfalls vollkommen deutlich zu beobachten ist, stumpft die stumpfe Kante zwischen *MP* (Fig. 6 u. 7) ab, fällt also in die stumpfe Hälfte der *1sten Kantenzone*, deren Axe = (*a*; *b* + *c*); zu gleicher Zeit gehört diese Fläche in eine Zone, die von *L* aus über *r* nach dem entgegengesetzten *L'* geht, es ist diess also die Diagonalzone der Fläche *r*; ihre Zonenaxe also = (*b*; 0*a* + 3*c*); die zu bestimmende Fläche *s* erhält somit das Zeichen: [$\frac{1}{4}a$: $\frac{1}{3}$ *b* : *c*]. Die Neigung dieser neuen Fläche gegen *P* wird also = $\sqrt{837}$: $\sqrt{968}$ = 42° 55′ — 180° = 137° 5′; für die Neigung gegen

die Seitenfläche der Säule erhält man *sin.*:*cos.* = $\sqrt{}$ 186:92 = 31° 47′ — 180° = 148° 13′.

Die Fläche r [$a:\frac{1}{3}b:c$] hat gegen ihren Zonenaufriss, d. i. gegen eine Fläche, die durch die Diagonale von r und die Axe c gelegt ist, die also parallel ist mit L, der geraden Abstumpfung der scharfen Seitenkante, folgende Neigung = $\sqrt{}$ 63: $\sqrt{}$ 2 = 79° 55′ oder = 10° 5′ + 90° = 100° 5′. Die Fläche s hat in derselben Zone die 4fach schärfere Neigung; es ist also für sie *sin.* : *cos.* = $\sqrt{}$ 63 : 4 $\sqrt{}$ 2 = 54° 32′, also gegen die Fläche L = 125° 28′; endlich die Neigung von s gegen r ist = 54° 32′ + 100° 5′ = 154° 37′.

Interessant ist nun endlich noch eine Fläche, die sich ebenfalls noch häufig und ausgezeichnet an den Krystallen des Zuckers findet, nämlich eine Schiefendfläche, in deren Diagonalzone die so eben beschriebene Fläche [$\frac{1}{4}a:\frac{1}{3}b:c$] fällt; sie hat also das Zeichen w = [$\frac{1}{4}a:c:\infty b$] und schliesst sich in ihren Verhältnissen unmittelbar an die des hintern Endes [$\frac{1}{2}a':c:\infty b$] an. Die Neigung der Fläche w gegen die Axe wird also = $\sqrt{}$ 18 : 4 = 3 : $\sqrt{}$ 8 = 46° 41′; gegen die Seitenfläche der Säule = $\sqrt{}$ 138 : 4 $\sqrt{}$ 2 = 64° 17′ — 180° = 115° 43′; gegen die Abstumpfung der scharfen Seitenkante = 133° 19′ und endlich gegen die Fläche 5 = $\sqrt{}$ 68 : $\sqrt{}$ 27 = 57° 47′ + 90° = 147° 47′. — Ausser den hier beschriebenen Flächen sind an den Krystallen des Zuckers keine andere von mir beobachtet worden.

Die Flächen, die im Vorhergehenden aus ihren Zonenverhältnissen mit Leichtigkeit deducirt wurden, sind folgende:

1) M = [$a:b:\infty c$]
2) P = [$a:c:\infty b$]
3) v = [$\frac{1}{2}a':c:\infty b$]
4) w = [$\frac{1}{4}a':c:\infty b$]
5) L = [$a:\infty b:\infty c$]
6) r = [$a:\frac{1}{3}b:c$]
7) s = [$\frac{1}{4}a:\frac{1}{3}b:c$].

Es ist aus diesen Flächenzeichen klar, dass bei der Stellung, welche wir dem Krystalle, als dem 2- und 1gliedrigen Systeme angehörig, gegeben haben, die numerischen Verhältnisse der Flächen in den Axen a und b sich gegenseitig vollkommen umgekehrt haben, indem die schiefen Endflächen hier

nach *geraden* Zahlen die Vervielfachung ihrer Neigung gegen die Axe erleiden, die Flächen aus den Kantenzonen hingegen, *s* und *r*, die Axe *b* in einem ungeraden Zahlenverhältnisse schneidet, welches bekanntlich sonst im 2- und 1gliedrigen Systeme umgekehrt zu sein pflegt. In der horizontalen Zone sind von mir ausser der symmetrisch geschobenen Säule und der geraden Abstumpfung der scharfen Seitenkanten keine Flächen beobachtet worden; sollten sich jedoch hier auch noch Flächen auffinden lassen, so scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass auch hier, wie in der Verticalzone, eine Vervielfachung des *sin.* oder *cos.* nach geraden Zahlen statthaben müsste nicht aber z. B. die dreifach stumpfere Zuschärfung an der stumpfen Seitenkante, denn auf dieser würde offenbar unsere Diagonalfläche $[a : \frac{1}{3} b : c]$ gerade aufgesetzt erscheinen, wie es in diesen und ähnlichen Systemen wohl kaum einzutreffen pflegt.

Es findet diese Bemerkung ebenfalls durch einen Blick auf die Horizontalprojection des Krystallsystems des Zuckers ihre Bestätigung; man sieht nämlich hier durch die der Fläche $[\frac{1}{4} a : \frac{1}{3} b : c]$ zugehörende Durchschnittslinie der Horizontalebene einen Zonenpunct sich bilden, durch welchen in der Horizontalzone offenbar die zweifach stumpfere Säule deducirt wird.

Die Fläche $r = [a : \frac{1}{3} b : c]$ ist für unser System von einem besondern Werthe und sie verhält sich ähnlich wie die Diagonalfläche im Krystallsysteme des Epidots, die Rhombenfläche beim Feldspath u. s. w. Sie fällt zugleich in 4 verschiedene Zonen, die sich an gut ausgebildeten Krystallen leicht auffinden lassen und besonders deutlich und übersichtlich aus der Horizontalprojection (Fig. 12) hervorgehen. Sie fällt nämlich;

1) in eine Kantenzone von *Mv*, deren Axe ist $= (a\ b+2c)$; das Analogon der *2ten Kantenzone* der 2- und 1-gliedrigen Systeme, deren Axe $= (a;\ b+3c)$.

2) In eine Zone von *Lsr* nach dem entgegengesetzten *L*, oder die *Diagonalzone* von *r*, deren Axe $= (b;\ 0a+3c)$, also analog der Diagonalzone von *d* beim Epidot.

3) In eine Kantenzone von *w* nach einer Seitenfläche der Säule an der linken und hintern Seite, oder in die scharfe Hälfte unserer *3ten Kantenzone*, deren Axe hier $= (a;\ b+4c)$ statt $(a;\ b+5c)$ ist.

4) Endlich fällt unsere Fläche noch in die Diagonalzone der Fläche P, deren Axe also $= (a; c+0b)$.

Durch die Fläche $s = [\frac{1}{4}a : \frac{1}{3}b : c]$ ist ferner noch

5) eine Kantenzone ausgezeichnet, deren Axe die Kante $MP = (a; b+c)$ ist, also unsre sogenannte *1ste Kantenzone*, in deren stumpfe Hälfte die Fläche s gehört.

Es ist in dem hier betrachteten Krystallsysteme nun noch

6) die *Diagonalzone von v* übrig, deren Axe $= (a; 4c+0b)$ ist; in dieselbe fällt ebenfalls die Fläche s, die auch zugleich, wie schon oben bei ihrer Deduction erwähnt wurde, in die Diagonalzone von r gehört.

7) *Horizontalzone*, deren Axe $= (c; 0.a+b) = (a; b+\infty c)$; in derselben sind bisher nur beobachtet worden: $[a : b : \infty c]$ und $[a : \infty b : \infty c]$.

8) *Verticalzone*, deren Axe $= (a; \infty b+c)$, in welche die schiefen Endflächen $[a : c : \infty b]$, $[\frac{1}{2}a' : c : \infty b]$ u. $[\frac{1}{4}a : c : \infty b]$ gehören.

Diese sehr bedeutende Anzahl von Zonen bei einer verhältnissmässig nur geringen Flächenzahl giebt wenigstens die Möglichkeit einer sehr mannigfaltigen Entwickelung dieses Systems, wenn es denn überhaupt dem Charakter dieses Systems sollte angemessen sein, unter günstigen Verhältnissen alle die beschriebenen Zonen durch neue Flächen zu verbinden oder vielleicht nur diejenigen Kantenzonen und Diagonalzonen der schiefen Endflächen, durch welche sich neue Flächen deduciren lassen, deren Werthe in den Axen a und b in demselben Verhältnisse der Vervielfachung stehen, wie die oben als diesem Systeme eigenthümlich beschriebenen Flächen. Denn es ist klar, dass, wenn gewisse Zonenpuncte in der Horizontalprojection durch Durchschnittslinien neuer Fläche verbunden würden, z. B. der Zonenpunct, welcher von v und M an der rechten Seite mit dem Durchschnittspuncte der Flächen, welche in die Diagonalzone von r fallen, dass, sage ich, in diesem Falle die Axe a von einer solchen Fläche wiederum in einem ungeraden Zahlenverhältnisse würde geschnitten werden, denn $\frac{1}{3+2} = \frac{1}{5}$; und es möchte wohl noch die Frage sein, ob an dem hier beschriebenen Krystallsystem, bei seiner weitern Entwickelung, diese oder ähnliche Flächen in der Wirklichkeit auftreten würden, wenn

gleich die Möglichkeit ihrer Entwickelung eben durch diese Zonen gegeben ist.

Einige Bemerkungen über das merkwürdige merodrische Verhalten gewisser Flächen an den Krystallen des Zuckers möchten vielleicht hier noch hinzuzufügen sein. Es ist diese Merodrie, von welcher in den so mannigfach entwickelten Krystallsystemen der Mineralien kaum mit Sicherheit und hinlänglicher Klarheit etwas Aehnliches zu existiren scheint, zuerst, so viel mir bekannt ist, von Herrn Hankel beobachtet, und am angeführten Orte in *Pogg. Ann.* hat derselbe eine kurze Beschreibung davon gegeben, in welcher er jedoch das System etwas anders darzustellen scheint, als ich es an einer grossen Menge von ausgezeichneten Krystallen zu beobachten Gelegenheit hatte. In unserer dem Krystalle gegebenen Stellung tritt das Verschwinden gewisser Flächen nach folgendem Gesetze ein: wie nämlich schon im 2- und 1gliedrigen Systeme eine Differenz in der Ausbildung der vordern und hintern Seite stattfindet, so wird jetzt in diesem Falle auch die rechte von der linken Seite nach dem constanten Gesetze verschieden ausgebildet, *dass von den augitartigen Paaren die 2 Flächen an der linken Seite des Krystalls vorhanden sind, während die beiden den vorigen parallelen, aber unter sich nicht parallelen Flächen der rechten Seite verschwinden;* eine Erscheinung, welche ebenfalls, nur mit Umkehrung von rechts und links, an den Krystallen der Weinsteinsäure beobachtet ist, welche ich weiter unten ausführlich beschreiben werde. Herr Hankel (a. a. O.) stellt den Krystall mit der Fläche *P* von sich abgewendet und nennt dann natürlich rechts, was nach der gewöhnlichen Stellung der 2- und 1gliedrigen Systeme als links zu bezeichnen ist. Derselbe scheint ferner der Ansicht zu sein, dass die beiden Flächen, welche von dem hemiödrisch gewordenen augitartigen Paare an gut ausgebildeten Krystallen vorhanden sind, auf einer und derselben, auf der dem Beobachter zugekehrten Seite liegen, und diese Erscheinung geben uns auch offenbar die von ihm gelieferten Abbildungen (Fig. 1 u. 2) des Zuckers, so wie auch die der Weinsteinsäure. Diese Annahme beruht auch wahrscheinlich nur auf einem Irrthum; auch zeigt die Fig. 3 in der That die richtige Lage der beiden Flächen an, während bei der Angabe der Zwillingskrystalle wieder die Lage der beiden

Flächen an derselben Seitenfläche der Säule angenommen zu werden scheint, welche jedoch, als dem Charakter eines 2- und 1gliedrigen Systems zuwider, durchaus unmöglich ist. Herr Hankel bemerkt nämlich, dass bei der zwillingsartigen Verwachsung der Zuckerkrystalle die verloren gegangene Symmetrie wieder hergestellt werde, und findet hierin ein Bestreben der Natur, zur Regelmässigkeit zurückzukehren. Es ist aber aus meiner Abbildung dieser Zwillinge klar, dass durch die an den Krystallen des Zuckers so häufig zu beobachtende zwillingsartige Verwachsung die Symmetrie der Flächen keineswegs wieder hergestellt werde. Zwei Individuen sind nämlich parallel einer Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante der Säule an einander gewachsen; sie haben also die Flächen der Säule gemein, die Endflächen aber liegen umgekehrt gegen die Axe, und zwar findet die Aneinanderwachsung durchaus immer mit der linken Seite statt, derjenigen Seite, wo die hälftflächigen augitartigen Paare sichtbar sind, niemals mit der rechten Seite, die immer nach aussen gekehrt ist. Selbst wenn die beiden Individuen völlig durcheinander wüchsen, wie diess jedoch von mir niemals beobachtet worden ist, oder wenn dieselben mit der rechten Seite sich berührten, auch dann würde die Symmetrie in den augitartigen Paaren keineswegs wieder hergestellt sein, denn es ist klar, dass auch in diesem Falle kein Parallelismus dieser Flächen stattfinden würde. Sämmtliche Individuen des Zuckers sind vielmehr als linke Hälften zu betrachten und die Verwachsung zweier solcher Hälften kann in keinerlei Richtung ein ganzes, symmetrisch ausgebildetes Individuum geben, welches offenbar nur dann der Fall sein würde, wenn eine linke und eine rechte Hälfte sich an einander legten; an der rechten Seite ausgebildete Krystalle habe ich beim Zucker niemals gesehen und sie scheinen gar nicht zu existiren.

Herr Hankel ist der Meinung, dass man dem Krystalle des Zuckers wie der Weinsteinsäure eine andere, naturgemässere Stellung geben müsste, indem man nämlich unsere Axe *b* zur senkrechten Hauptaxe macht, weil dann die elektrische Axe (ähnlich wie beim Turmalin, Topas u. a.) mit der Hauptaxe zusammenfiele. Wir würden in diesem Falle eine *epidotähnliche* unsymmetrische Säule mit symmetrischer Zuschärfung er-

halten, also ein 1- und 2gliedriges Krystallsystem, welches jedoch kein selbstständiges System ist, sondern, wenigstens in krystallographischer Hinsicht, immer in der Stellung eines 2- und 1gliedrigen Systems zu betrachten und zu beschreiben ist.

Die gewöhnliche Form der Zuckerkrystalle giebt die Figur 4: eine symmetrische Säule, die scharfen Seitenkanten gerade abgestumpft und auf dieselben die schiefen Endflächen *P* und *v* gerade aufgesetzt; parallel der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkanten ist ein sehr deutlicher blättriger Bruch zu beobachten. Häufig tritt nun zu dieser Form die unsymmetrische Fläche *r* hinzu, seltener, aber doch vollkommen deutlich, die Flächen *s* und *w*. Ausser diesen sind von mir bis jetzt noch keine andere Flächen beobachtet worden; nur zuweilen habe ich eine undeutliche Fläche als Abstumpfung der Kante zwischen *L* und *M* bemerkt, und es ist mir dann vorgekommen, als ob sich auch hier eine Hemiëdrie einsetzte, dass nämlich diese Säulenflächen nur an der linken Seite, wo sich auch die unsymmetrischen Flächen des Endes *r* und *s* finden, vorhanden wären, an der andern dagegen fehlten; doch kann ich die Richtigkeit dieser Bemerkung keineswegs verbürgen, indem vielleicht eine häufig sich vorfindende Abrundung der Kanten zu dieser Erscheinung die Veranlassung gewesen sein kann.

Die schönsten Krystalle bilden sich bei der Bereitung des Zuckers im Grossen, immer von der zuerst erstarrenden Oberfläche der Flüssigkeit aus; sie sind immer mit dem Ende, wo die unsymmetrischen Flächen vorhanden sind, aufgewachsen und ragen mit dem andern Ende frei in die Flüssigkeit hinab. Unter diesen Krystallen ist nun noch eine andere Form sehr häufig; es sind diess ziemlich dünne tafelförmige Krystalle (Fig. 7), bei denen ausser den an der erstern Form sich gewöhnlich vorfindenden Flächen noch sehr oft die selteneren Flächen *s* und *w* und die anderen sogar verdrängend hinzutreten; sie sind immer in der Stellung aufgewachsen, in welcher das System hier beschrieben worden ist, die Axe *c* nämlich steht senkrecht gegen die Anwachsungsfläche. Eben bei diesen tafelförmigen Krystallen, und wie es scheint ausschliesslich, finden sich die oben beschriebenen und Fig. 8 abgebildeten Zwillinge in grosser Menge.

8. *Das Krystallsystem der Weinsteinsäure.*

Herr Hankel hat a. a. O. folgende Flächen und Winkel angegeben: — $P\infty$; $\infty P\infty$; ∞P; $(P\infty)$; $+P\infty$(?) u. $0P$.— $0P : \infty P\infty = 81°$; $0P : -P\infty = 145° 15'$; also $-P\infty : \infty P\infty = 46° 15'$; $\infty P : \infty P = 99° 45'$; $(P\infty) : 0P = 136°$.

Das Grundverhältniss der Axen, von dem man bei der Betrachtung des Krystallsystems der Weinsteinsäure ausgehen muss, steht in einem auffallend nahen Zusammenhange mit dem, welches den Axen der Krystalle des Zuckers beigelegt wurde, als das den Beobachtungen am nächsten kommende. Wir haben nämlich bei der Weinsteinsäure ein Hendyoëder, dessen Seitenflächen unter einem Winkel von 101° 30′ gegen einander geneigt sind. Die Messungen, welche ich mit Hülfe eines Reflexionsgoniometers angestellt habe, gaben diesen Winkel bald um einige Minuten stumpfer, bald ein wenig schärfer, im Ganzen aber ungefähr ½° stumpfer als derselbe Säulenwinkel an den Krystallen des Zuckers, eine Differenz, welche, wie ich glaube, von der ungleichen Vollkommenheit der Säulenflächen bei beiden Substanzen sich herschreiben möchte; die Krystalle der Weinsteinsäure sind wegen ihrer grössern Glätte und Bestimmtheit einer genaueren Messung fähig. Herr Hankel giebt allerdings einen Säulenwinkel bei der Weinsteinsäure an, der ungefähr 1½° schärfer ist als der unsrige; — abgesehen davon, dass die so kleinen Krystalle vollkommen genaue Messungen mit dem Anlegegoniometer kaum zulassen, so ist ausserdem noch zu bemerken, dass die anderen Winkel, welche Herr Hankel anführt, sehr nahe mit unserer Darstellung des Systems übereinstimmen, so namentlich der Neigungswinkel der unsymmetrisch auftretenden Fläche *c* (Fig. 11) gegen die Schiefendfläche *R*, in deren Diagonalzone sie fällt; dieser Winkel ist nach Hankel = 136° (s. o.), fast genau gleich dem Winkel, welcher durch Rechnung aus dem hier dem Systeme untergelegten Axenverhältnisse abgeleitet worden ist. Wollte man aber den Säulenwinkel mit Hankel = 99° 45′ setzen, dann müsste jener Neigungswinkel um 1½° stumpfer = 137½° sein. Nach meinen Beobachtungen muss man den Axen *a* und *b* in dem Krystallsysteme der Weinsteinsäure dasselbe Verhältniss beilegen, wie es in dem des Zuckers denselben Axen zugetheilt

worden ist, nämlich $a:b = \sqrt{3}:\sqrt{2}$, entsprechend dem Winkel $= 101°32'$.

Die Neigung der Schiefendfläche des dem ganzen Systeme zu Grunde liegenden Hendyoëders gegen die Axe ergab sich durch Messung $= 81°$, ein Winkel, der so wie mehrere der folgenden mit den von Herrn Hankel gefundenen fast genau übereinstimmt und ebenfalls genau dem Verhältniss $\sin. : \cos. = 9:\sqrt{2} = 81°4'$ entspricht. Es folgt also hieraus für die 3 Grundaxen dieses einfache Verhältniss:

$$a:b:c = 9\sqrt{2}:6\sqrt{3}:2$$
$$= 9 \quad :3\sqrt{6}:\sqrt{2}$$
$$a:b = \sqrt{3}:\sqrt{2};\ a:c = 9:\sqrt{2} = 9\sqrt{2}:2.$$

Das Verhältniss, in welchem die 3 Axen des Krystallsystems des Zuckers zu einander standen, war folgendes:

$$a:b:c = 3\sqrt{2}:2\sqrt{3}:1$$
$$a:b = \sqrt{3}:\sqrt{2};\ a:c = 3\sqrt{2}:1.$$

Es ist aus diesen Verhältnissen offenbar, dass, während die Säulenwinkel beider Systeme genau mit einander übereinkommen, die Neigung der Hauptschiefendfläche gegen die Axe in dem Krystallsysteme der Weinsteinsäure die $\frac{3}{2}$fach stumpfere ist von der Fläche P, der Hauptschiefendfläche des Krystallsystems des Zuckers, denn

$$9\sqrt{2}:2 = \frac{3.3\sqrt{2}}{2.1} = \frac{3}{2}(3\sqrt{2}:1).$$

Hinlänglich genaue Winkelmessungen lassen über dieses allerdings etwas auffallende Verhältniss keinen Zweifel übrig. Es ist bekannt, dass analoge Fälle bei den Mineralien nicht selten sind, wo nämlich die Grundaxen zweier verschiedener Mineralgattungen, die demselben Krystallsysteme, z. B. dem 2- und 1-gliedrigen, angehören, in irgend einem sehr einfachen Verhältniss der Vervielfachung zu einander stehen. Der Feldspath, Augit, Gips, Hornblende u. a. geben uns in dieser Hinsicht interessante Beispiele, auf welche Herr Prof. Weiss in seiner Abhandlung über das Krystallsystem des Gipses (*Schriften der Berl. Acad. 1820 u. 1821*) zuerst aufmerksam gemacht hat. Vielleicht liegt in diesem Verhalten, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, eine Gesetzmässigkeit, die möglicher Weise auch mit der äussern Begrenzung der Krystalle, mit dem Auftreten und der Ausbildung bestimmter Zonen und Flächen in

Verbindung stehen könnte, eine Gesetzmässigkeit, über deren Existenz oder Nichtexistenz allerdings erst dann entschieden werden könnte, wenn diese Axenverhältnisse bei einer hinreichenden Menge gut gekannter Krystallsysteme genau berechnet wären. Jedenfalls geben die Systeme des Zuckers und der Weinsteinsäure mit ihrem in so nahem Zusammenhange stehenden Grundverhältnisse der Axen, so wie in ihrer durchaus gleichen oder analogen fernern Entwickelung zu einer solchen Idee Veranlassung und zur Verfolgung derselben Aufmunterung.

An den Krystallen der Weinsteinsäure ist zunächst eine hintere Schiefendfläche zu betrachten (*y* Fig. 11), welche, eben so wie die vordere (*R*), auf der scharfen Seitenkante oder der Abstumpfungsfläche derselben (*K*) gerade aufgesetzt ist; ihre Neigung gegen die Axe wurde gemessen = 57° 46′, es ist also dieselbe weder die zweifach schärfere von der vordern, wie in dem Krystallsysteme des Zuckers, noch die dreifach schärfere, die sonst in den 2- und 1gliedr'gen Systemen so häufig ist, sondern die *vierfach schärfere*, denn dann giebt uns die Rechnung für dieselbe:

$$sin.:cos. = 9:4\sqrt{2} = 57°\,51'.$$

An diese Fläche schliesst sich nun ganz auf dieselbe Weise, wie an die zweifach schärfere beim Zucker, die weitere Entwickelung des Systems an. Endlich ist noch eine vordere Schiefendfläche übrig, deren Neigung gegen $R = 145°\,30'$, gegen $K = 133°\,25'$, also gegen die Axe $= 46°\,35'$ gemessen wurde (nach Hankel $= 46°\,15'$). Die Fläche ist demnach die sechsfach schärfere von der Hauptschiefendfläche des Systems, ihr Zeichen wird daher $t = [1/6\,a:c:\infty b]$. Die Rechnung giebt uns für die Neigung dieser Fläche gegen die Hauptaxe:

$$sin.:cos. = 9:6\sqrt{2} = 46°\,41'.$$

Es ist eine gewiss interessante Erscheinung, dass wir gerade dieselbe Fläche mit derselben Neigung gegen die Axe und gegen die Seitenflächen der Säule, nur mit einem andern Zeichen, in dem Krystallsysteme des Zuckers bestimmt und beschrieben haben; es ist nämlich dort die Fläche $[1/4\,a:c:\infty b]$, die gleichfalls an der vordern Seite des Endes liegt und in allen ihren Verhältnissen mit $[1/6\,a:c:\infty b]$ der Weinsteinsäure identisch ist; denn für die eine fanden wir:

$$sin.:cos. = \sqrt{18}:4 = 3:\sqrt{8},$$

für die andere:

$$sin.:cos. = 9:6\sqrt{2} = 3:\sqrt{8}.$$

Es kommen diese beiden Flächen bei beiden Systemen sehr oft vorherrschend und die dem Systeme zu Grunde liegende Schiefendfläche fast ganz verdrängend vor. Es ist nun klar, dass man bei der Betrachtung jedes dieser beiden Krystallsysteme von einem und demselben Hendyoëder ausgehen könnte; das Axenverhältniss würde in diesem Falle sein:

$$a:b:c = 3\sqrt{2}:2\sqrt{3}:4 = 3:\sqrt{6}:\sqrt{8},$$

und dann käme man zu dem merkwürdigen Resultate, dass diese beiden in chemischer wie in physikalischer Hinsicht sich so fern stehenden Substanzen in der That gewissermaassen als isomorph betrachtet werden könnten, wenn nicht aus einer einfachen Betrachtung beider Systeme augenblicklich sich ergäbe, dass die ganze Entwickelung derselben einer solchen Annahme zuwider wäre; es würde nämlich in diesem Falle die schöne Analogie mit den Zonen und Flächen anderer Krystallsysteme grösstentheils aufhören, so wie die Flächen selbst, namentlich die, welche in die Kantenzonen der verschiedenen Hendyoëder fallen, statt höchst einfacher weit verwickeltere Zeichen erhalten, wie sie nur selten beobachtet worden sind. Keineswegs aber kann man in dieser Uebereinstimmung eines einzelnen Winkels bei diesen beiden einander so ähnlichen Krystallsystemen einen Beweis finden für die Annahme, dass man den Systemen des Zuckers wie der Weinsteinsäure dasselbe Grundverhältniss der Axen beilegen müsse, beide Substanzen also für isomorph zu halten habe.

Die Neigung der Schiefendfläche $R = [a:c:\infty b]$ gegen N, die Seitenfläche der Säule, ist $= \sqrt{411}:2 = 84° 22' - 180° = 95° 38'$; die Neigung der Fläche $y = [\frac{1}{4}a':c:\infty b]$ gegen $N = \sqrt{501}:8 = 70° 20' - 180° = 109° 40'$, und endlich der Fläche $t = [\frac{1}{6}a:c:\infty b]$ gegen $N = \sqrt{69}:4 = (64° 14' - 180°) = 115° 46'$.

Zunächst ist nun ein augitartiges Paar von Flächen zu beschreiben, das ganz analog der Fläche r beim Zucker sowohl in die Diagonalzone der Hauptschiefendfläche, so wie auch zugleich in eine Kantenzone von einer vordern Seitenfläche der Säule nach der hintern Schiefendfläche, und zwar in die scharfe Hälfte

dieser Kantenzone fällt und somit leicht deducirt ist; da aber hier die hintere Schiefendfläche, in deren Kantenzone diese Fläche fällt, nicht wie beim Zucker die zweifach, sondern die vierfach schärfere ist, so wird auch das Zeichen dieser Fläche nicht $[a:\frac{1}{2}b:c]$, sondern $[a:\frac{1}{5}b:c]=c$; ihr Neigungswinkel gegen die Fläche R, in deren Diagonalzone sie gehört, ergiebt sich aus dem Verhältnisse $=\sqrt{249}:15=46°\,23'+90°=136°\,23'$. — Die Neigung der eben deducirten Fläche $[a:\frac{1}{5}b:c]$ gegen die hintere Schiefendfläche $[\frac{1}{4}a':c:\infty b]$ ist $=5\sqrt{501}:73=56°\,53'-180°=123°\,7'$ und gegen die Seitenfläche der Säule $=\sqrt{501}:17=52°\,47'-180°=127°\,13'$.

Sowohl aus den Abbildungen der Krystalle, als auch besonders deutlich aus der Horizontalprojection der Flächen ergiebt sich augenblicklich, dass unsere Fläche c noch in eine dritte Zone fällt, in eine Kantenzone nämlich, welche von der Schiefendfläche $t=[\frac{1}{6}a:c:\infty b]$ über unsere Fläche c weg nach einer hintern Seitenfläche der Säule geht, und zwar wiederum in die scharfe Hälfte dieser Zone. In derselben wird ihre Neigung gegen $[a':b:\infty c]=\sqrt{691}:13=62°\,27'-180°=117°\,33'$ und gegen $[\frac{1}{6}a:c:\infty b]=5\sqrt{69}:31=53°\,8'-180°=126°\,52'$.

Dieses eben beschriebene augitartige Paar kommt nun gerade so wie die Flächen r und s beim Zucker in der Regel nur zur Hälfte vor, nämlich so, dass von den 4 gleichartigen Flächen die 2 einander nicht parallelen der einen Seite bleiben, während die beiden anderen, den vorigen parallelen verschwinden, und zwar sind es hier, entgegengesetzt dem, was wir bei dem Krystallsystem des Zuckers fanden, die an der rechten Seite des Krystalles anliegenden beiden Flächen, welche constant vorhanden sind und sich oft über die anderen Flächen des Krystalles so sehr ausdehnen, dass derselbe eine fast gleichschenklig dreieckige Gestalt erhält. — Interessant ist es nun bei den Krystallen der Weinsteinsäure, dass das verschwundene Paar von Flächen wirklich und gar nicht sehr selten wieder hervortritt, so dass auf diese Art wiederum der Uebergang in das 2- und 1gliedrige System, so wie das Entstehen aus demselben, deutlich und offenbar wird. Gewöhnlich, wenn diese Fläche hinzutritt, zeigt sie sich klein und glänzend, die Kante zwischen $t=[\frac{1}{6}a:c:\infty b]$ und eine hintere Seitenfläche der Säule abstumpfend; hierdurch, so wie bei einer grössern Aus-

dehnung durch ihr Fallen in die Diagonalzone von *B*, wie auch in eine Kantenzone von *N* nach *y*, giebt sie sich ganz entschieden als das Gegenstück der Fläche *c* der rechten Seite zu erkennen. Nur höchst selten habe ich diese beiden Flächen mit einander im Gleichgewicht und unter einem Winkel von 2(46° 29′) = 92° 46′ zusammenstossen sehen; endlich ist auch der Fall nicht ohne Beispiel, dass die gewöhnliche Fläche ganz verschwindet und ihr Gegenstück an der linken Seite allein sich dem Auge darbietet. Ich habe an diesen beiden Flächen (jedoch wahrscheinlich verhandene) physikalische Verschiedenheiten nicht bemerkt, so dass in der That die den Krystallen der Weinsteinsäure sonst durchaus charakteristische Meroëdrie manchmal wieder vollkommen verschwinden und die Symmetrie in der Entwickelung der Flächen sich wieder herstellen zu können scheint.

Ausser diesen im Vorhergehenden beschriebenen Flächen, welche fast an jedem Krystalle der Weinsteinsäure deutlich zu beobachten sind, findet sich nun noch eine Reihe von anderen, sehr untergeordneten Flächen, die wegen ihrer Seltenheit, Rauhheit und Abrundung der Kanten keine vollkommen genaue Deduction zulassen und daher es nicht verdienen, hier ausführlich beschrieben zu werden. — Auch eine Fläche, welche sich ganz ähnlich der Fläche *s* beim Zucker verhalten würde, glaube ich bemerkt zu haben; sie würde in diesem Systeme das Zeichen = [$\frac{1}{6}a : \frac{1}{5}b : c$] erhalten und in ganz analoge Zonen fallen wie jene. — Eine andere Fläche tritt noch ziemlich häufig hinzu, eine Fläche nämlich, die auch an der rechten, aber an der hintern Seite liegt, ebenfalls in die Diagonalzone von c=[$a : \frac{1}{5}b : c$] fällt, die hintere schiefe Endfläche unter einem scharfen Winkel schneidet und gegen die Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante sehr stumpf geneigt ist. Die Fläche ist meist rauh und verbogen, jedoch lässt sich der letztere Neigungswinkel zuweilen mit einem Anlegegoniometer = *c*. 144° bestimmen. Die Fläche scheint deshalb diese zu sein = [$\frac{1}{12}a' : \frac{1}{5}b : c$], denn dann wäre für die Neigung derselben gegen jene Seitenfläche *sin.* : *cos.* = $\sqrt{}$78 : 12 = 36° 21′ — 180° = 143° 39′; also in dieser Zone die zwölffach schärfere von [$a : \frac{1}{5}b : c$], denn für diese ist *sin.* : *cos.* = $\sqrt{}$78 : 1 = 85° 24′ — 180° = 94° 36′. Es kommen ausserdem noch Spuren von einigen anderen hälftflächigen augit-

artigen Paaren vor, die sich aber noch weniger genau bestimmen lassen. Wenn diese Flächen etwas schärfer und deutlicher aufträten, dann könnte man wahrscheinlich die schon oben berührte Frage entscheiden, ob es dem Charakter eines Krystallsystems, welches auf die Art ausgebildet ist wie die hier beschriebenen beiden Systeme, angemessen sein möchte, auch diejenigen Kantenzonen auszubilden, deren Flächen wiederum die Axe a in einem ungeraden Zahlenverhältnisse schneiden würden, oder ob sich diese Umkehrung in den Vervielfachungen der Axen a und b bei allen Flächen des Systems constant bliebe.

Die im Vorhergehenden aus den verschiedenen Zonen deducirten Flächen im Krystallsysteme der Weinsteinsäure sind also folgende:

1) $N = [a:b:\infty c]$
2) $K = [a:\infty b:\infty c]$
3) $R = [a:c:\infty b]$
4) $y = [\frac{1}{4}a':c:\infty b]$
5) $t = [\frac{1}{8}a:c:\infty b]$
6) $e = [a:\frac{1}{5}b:c]$
7) $f = [\frac{1}{6}a:\frac{1}{5}b:c]$?
8) $h = [\frac{1}{12}a':\frac{1}{5}b:c]$?

Vergleicht man diese Flächen mit den oben an den Krystallen des Zuckers beschriebenen, so wie die Horizontalprojection der Flächen beider Systeme mit einander, so ergiebt sich sogleich die grosse Aehnlichkeit derselben in ihrer ganzen Entwickelung; man sieht ferner, wie eben das Auftreten gewisser Flächen einem jeden Krystallsysteme seinen eigenthümlichen Charakter verleiht. Wie beim Zucker mit dem Auftreten der zweifach schärfern hintern Schiefendfläche unmittelbar die Fläche $[a:\frac{1}{3}b:c]$, durch diese wieder $[\frac{1}{4}a:c:\infty b]$ und durch die beiden letzteren $[\frac{1}{4}a:\frac{1}{3}b:c]$ gegeben ist, so schliessen sich auch in dem Krystallsysteme der Weinsteinsäure ganz auf diese Weise an die hintere Schiefendfläche $[\frac{1}{4}a':c:\infty b]$ die anderen Flächen in einfacher Reihenfolge an; und es ist sehr interessant, zu beobachten, wie die Flächen gegenseitig von einander abhängig sind und sich theilweise auch auszuschliessen scheinen. So würde bei einer noch mannigfaltigern Entwickelung an dem Krystallsysteme des Zuckers wohl kaum z. B. die bei der Weinsteinsäure sich vorfindende sechsfach schärfere Schiefendfläche =

$[\frac{1}{6}a:c:\infty b]$ auftreten und eben so umgekehrt bei der Weinsteinsäure die an den Krystallen des Zuckers vorhandene Fläche $[a:\frac{1}{3}b:c]$, denn in beiden Fällen würden sich 2 Zonen bilden, eine Kantenzone, deren Axe wäre $=(a;\ b+6c)$, und eine Diagonalzone der Fläche $[a:\frac{1}{3}b:c]$, deren Axe also $=(b;\ 3c+0a)$; eine Fläche, die durch ihr Fallen in diese beiden Zonen deducirt sein würde, müsste gerade aufgesetzt erscheinen auf den Seitenflächen unserer symmetrisch geschobenen Säule, denn $[\frac{1}{3}a:\frac{1}{3}b:c]=[a:b:3c]$. Nun ist es allerdings nicht nothwendig, dass mit dem Auftreten gewisser Zonen zugleich die Flächen, welche in dieselben fallen, als in der Wirklichkeit existirend gegeben seien. Wenn es aber in dem Grundcharakter eines Krystallsystems liegt, eine bestimmte Fläche niemals auszubilden, wie es in der That mit den Flächen aus der Verticalzone der Säulenflächen in den 2- und 1gliedrigen und ihnen ähnlichen Systemen der Fall zu sein scheint, dann werden offenbar auch diejenigen Zonen zu verschwinden genöthigt sein, durch deren Auftreten eine solche Fläche wiederum *möglich* werden würde.

Wollen wir nun schliesslich auf ähnliche Art, wie es bei der Beschreibung des Krystallsystems des Zuckers geschehen ist, die verschiedenen Zonen nebst ihren Zonenaxen in ihrem gegenseitigen Verhältnisse auch in dem Systeme der Weinsteinsäure übersehen, so ergeben sich deren unmittelbar aus der Horizontalprojection der Flächen folgende:

1) Von $[a:b:\infty c]$ nach $[a:c:\infty b]$; die *erste Kantenzone;* in dieselbe fällt $[\frac{1}{6}a:\frac{1}{5}b:c]$; Axe der Zone $=(a;\ b+c)$.

2) Von $[a:b:\infty c]$ nach $[\frac{1}{4}a':c:\infty b]$; *zweite Kantenzone;* die Fläche $[a:\frac{1}{5}b:c]$; Axe $=(a';\ b+4c)$.

3) Von $[a:b':\infty c]$ nach $[\frac{1}{6}a:c:\infty b]$; *dritte Kantenzone;* die Fläche $[a:\frac{1}{5}b:c]$; Axe $=(a;\ b+6c)$.

4) *Diagonalzone* von $[a:c:\infty b]$; die Fläche $[a:\frac{1}{5}b:c]$; Axe $=(a;\ c+0b)$.

5) *Diagonalzone* von $[\frac{1}{6}a:c:\infty b]$; die Fläche $[\frac{1}{6}a:\frac{1}{5}b:c]$; Axe $=(a;\ 6c+0b)$.

6) *Diagonalzone* von $[a:\frac{1}{5}b:c]$; die Flächen $[\frac{1}{6}a:\frac{1}{5}b:c]$ und $[\frac{1}{12}a':\frac{1}{5}b:c]$; Axe $=(b;\ 5c+0a)$.

7) *Verticalzone;* die Flächen $[a:c:\infty b]$, $[\frac{1}{4}a':c:\infty b]$ und $[\frac{1}{6}a:c:\infty b]$; Axe $=(a;\ \infty b+c)$.

8) *Horizontalzone;* die Flächen $[a:b:\infty c]$ und $[a:\infty b:\infty c]$; Axe $= (a;\ b+\infty c)$.

Die *Zwillinge*, die sich ebenfalls unter den Krystallen der Weinsteinsäure in Menge finden, sind sowohl, was ihre äussere Form betrifft, als auch hinsichtlich des Gesetzes, welchem sie bei ihrer Aneinander- und Durcheinanderwachsung folgen, durchaus den im Krystallsysteme des Zuckers beschriebenen Zwillingen zu vergleichen. Die 2 Individuen sind parallel einer Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante an einander gewachsen, und zwar auch hier mit der Seite, wo die gewöhnliche unsymmetrische Fläche *c* sich zeigt, hier also mit der rechten Seite; die Seitenflächen sind beiden Individuen gemein, während die schiefen Endflächen umgekehrt liegen gegen die Axe.

XVIII.

Ueber das Blut der Hausthiere.

Von

H. NASSE.

1) In der Gesundheit.

Die Zusammensetzung des Blutes der Hausthiere ist bis jetzt noch sehr unvollkommen bekannt, und doch ist, wegen der grossen Ausdehnung der Krankheiten des Blutes bei denselben, namentlich bei den Wiederkäuern, die Kenntniss der normalen Blutmischung durchaus nothwendig. Sowohl die Wichtigkeit, welche diese Untersuchung für die Pathologen hat, die jetzt auch bei den Thieren ihre Aufmerksamkeit auf die Blutkrankheiten richten, als auch das Interesse, welches der Physiolog an dem Verhältnisse der Bestandtheile des Blutes unter einander und nicht minder an den durch Geschlecht, Alter, Constitution, Nahrung und Jahreszeit bedingten Abweichungen desselben nimmt, so wie die Nothwendigkeit für fernere Versuche, in denen ich die Mischung des Blutes durch Nahrung und durch Arzneimittel veränderte, bewogen mich, die Analyse des Blutes unserer Hausthiere anzustellen. Seit 3 Jahren ununterbrochen mit dieser Arbeit beschäftigt, habe ich schon eine Reihe von 200 Analysen vollendet, welche manches nicht uninteressante

Resultat gewährt haben. In einer grössern Abhandlung sollen die einzelnen Analysen mitgetheilt und zur Förderung der Physiologie, Pathologie und Therapie benutzt werden. So wichtig es auch ist, die Breite kennen zu lernen, zwischen welcher die Beschaffenheit des Blutes eines jeden Thieres innerhalb der Grenzen der Gesundheit schwankt, so muss ich mich jedoch hier auf die blosse Angabe des Mittels beschränken. Dasselbe ist bei jeder Thierart aus wenigstens 5, meistens aus 10 Analysen, zu denen ich Thiere im mittlern Lebensalter und bei gewöhnlicher Kost benutzte, gezogen. Zur Vergleichung füge ich das Mittel aus den Analysen des Blutes von Menschen (von 4 ziemlich gesunden Männern) hinzu.

Die erste Uebersicht betrifft das Blut im Ganzen, die zweite die in Wasser löslichen Salze und die dritte die unlösliche, beim Verbrennen der festen Bestandtheile zurückbleibende Asche. Zu den Salzen in der ersten Tabelle sind auch diejenigen gerechnet, welche mit den organischen Substanzen so innig verbunden sind, dass sie nur durch die Calcination von diesen gewonnen werden können.

I. Zusammensetzung von 1000 Th. Blut.

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Wasser	798,402	790,50	810,02	804,75	799,590	826,710
Blutkörperchen	116,529	123,85	113,392	117,13	121,865	102,503
Eiweiss	74,194	65,19	64,46	67,58	66,901	56,414
Faserstoff	2,233	1,93	2,418	2,41	3,620	5,757
Fett	1,970	2,25	2,7	1,31	2,045	1,615
lösl. Salze	6,672	6,28	7,01	6,82	5,979	7,001

	Ziege.	Schaf.	Kaninchen.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Wasser	839,44	827,765	817,30	768,945	814,884	793,42
Blutkörp.	85,998	92,425	170,72	145,532	121,450	144,57
Eiweiss	62,705	68,769		72,875	50,776	48,52
Faserstoff	3,902	2,970	3,80	3,950	3,460	4,67
Fett	0,91	1,161	1,90	1,950	2,560	2,03
lösl. Salze	7,045	6,910	6,28	6,748	6,870	6,79.

In Betreff des Fettgehaltes will ich nicht verschweigen, dass das an dem Faserstoffe haftende Fett nicht mit zu jenem gerechnet ist. Um 0,2—0,8 p. C. würde durch Berichtigung die-

ses Fehlers die Menge des Faserstoffes sich vermindern, die des Fettes zunehmen.

II. Die löslichen Salze des Blutes (auf 1000 Th. desselben).

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Phosphorsaures Alkali	0,8234	0,730	0,607	0,844	0,468	0,957
schwefelsaures Natron	0,2020	0,197	0,210	0,213	0,181	0,269
kohlensaures Alkali	0,9566	0,789	0,919	1,104	1,071	1,263
Chlornatrium	4,6900	4,490	5,274	4,659	4,321	4,864
	6,6720	6,206	7,010	6,820	6,041	7,353.

	Ziege.	Schaf.	Kanin-chen.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Phosphorsaures Alkali	0,402	0,395	0,637	1,362	1,135	0,945
schwefelsaures Natron	0,265	0,348	0,202	0,189	0,090	0,100
kohlensaures Alkali	1,202	1,498	0,970	1,198	0,824	0,350
Chlornatrium	5,176	4,895	4,092	4,281	4,246	5,392
	7,045	7,136	5,901	7,030	6,295	6,787.

Die Gesammtmenge dieser Salze stimmt mit der in der ersten Uebersicht gegebenen deshalb nicht ganz überein, weil nicht alle Analysen zur Bestimmung der Salze benutzt sind.

Ich muss hier bemerken, dass ich bei den Salzen nur die Säuren bis jetzt genau bestimmt habe und dass ich noch mit der Trennung der beiden Basen, Natron und Kali, beschäftigt bin. Es hält gar zu schwer, beide scharf von einander zu trennen, und ich weiss jetzt nur im Allgemeinen anzugeben, dass das Kali bei den Pflanzenfressern und besonders in der Jugend vorwaltet. — Daher habe ich vorläufig die Säuren als an Natron gebunden berechnet.

Das im Blute vorhandene milchsaure Alkali, so wie das mit einem sauren Fette verbundene, sind bei der Verbrennung in kohlensaures umgewandelt und als solches berechnet worden.

Wie viel von der gewonnenen Phosphorsäure und Schwefelsäure erst durch Oxydation des mit den Proteïnstoffen verbundenen Phosphors und Schwefels entstanden ist und sich dann des kaustisch gewordenen Alkali's bemächtigt hat, lässt sich nicht genau bestimmen. Ich werde später eine Berechnung versuchen.

III. Die in Wasser unlöslichen anorganischen Bestandtheile (auf 1000 Th. Blut.)

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Eisenoxyd	0,834	0,714	0,516	0,786	0,731	0,631
Kalk	0,183	0,117	0,136	0,107	0,098	0,130
Phosphorsäure	0,201	0,208	0,263	0,123	0,123	0,109
Schwefelsäure	0,052	0,013	0,022	0,026	0,018	0,018
	1,270	1,052	0,937	1,042	0,970	0,888.

	Ziege.	Schaf.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Eisenoxyd	0,641	0,589	0,782	0,812	0,743
Kalk	0,110	0,107	0,085	0,120	0,134
Phosphorsäure	0,129	0,113	0,206	0,119	0,935
Schwefelsäure	0,023	0,044	0,041	0,039	0,010
	0,903	0,853	1,114	1,090	1,822.

Ausserdem finden sich noch in der Asche Magnesia und Kieselsäure, die ich jedoch wegen der Schwierigkeit der Darstellung ohne Beimischung von aussen nur zweimal genau bestimmt habe, indem ich das Blut in einem kupfernen Tiegel verbrannte. Bei einem Menschen erhielt ich 0,015 Magnesia und 0,043 Kieselerde, bei einer Gans 0,018 von jener, 0,056 von dieser.

Wegen der Ungewissheit, in welchem Zustande das Eisen und die beiden Erden im Blute vorkommen, habe ich bei der Berechnung die Basen nicht mit der Säure verbunden. Da man häufig, wie z. B. bei den Hühnern, mehr Phosphorsäure in der unlöslichen Asche findet, als an das Eisen und die erdigen Basen gebunden sein kann, so muss dieselbe beim Verbrennen des Blutes verglast gewesen und erst durch das Glühen der Asche mit Natron wieder aufgeschlossen sein.

2) Das Blut der Schafe in der chronischen Fäule.

Da zur chronischen Fäule verschiedene Krankheiten gerechnet werden, so schicke ich eine Schilderung des Zustandes der 3 zu der Analyse benutzten Thiere voraus.

a) Ein zweijähriges, sehr mageres Schaf, so schwach, dass es nicht mehr stehen konnte und auch nicht mehr fressen wollte. Es gab im Ganzen nicht mehr als 2000 Gr. Blut, das eher einem gerötheten Serum ähnlich war als dem vollständigen Blute. Die Leber enthielt Egel, die Bauchhöhle Wasser.

b) Das zweite war im dritten Monat trächtig, mager, aber doch noch so kräftig, dass es eine Stunde laufen konnte. Die kleine Leber enthielt nur sehr wenige Egel, zeigte aber die Merkmale früherer Egelkrankheit.

c) Das dritte hatte vor 10 Wochen geworfen und litt an der Wassersucht, ohne beträchtliche Veränderung der Eingeweide.

Die Analyse des Blutes dieser 3 Thiere ergab:

	a)	*b*)	*c*)	Mittel.
Wasser	952,00	932,30	916,00	933,43
Blutkörperchen	10,20	23,40	31,25	21,62
Eiweiss	27,53	32,02	39,45	33,00
Faserstoff	2,75	3,84	5,90	4,16
Fett	0,23	0,25	0,30	0,26
lösliche Salze	7,30	8,19	7,10	7,53
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00.

Es ist also in dieser Krankheit das Eiweiss, noch mehr aber der Cruor vermindert, und zwar beides zu einem solchen Grade, dass man sich wundern muss, wie das Leben noch dabei bestehen kann. Der Faserstoff hat dagegen zugenommen, selbst im Verhältnisse zum Wasser, denn da im gesunden Schafblute auf 827,7 Wasser 2,97 Faserstoff kommen, so müssten 933,4 Wasser 3,34 Faserstoff geben, also 0,82 weniger als 4,16. Diese Zunahme des Faserstoffes lässt sich nicht von einer Entzündung ableiten. Im höchsten Grade der Krankheit findet indessen keine Erhöhung der genannten Bestandtheile statt. Die Verminderung des Fettes ist ganz constant.

Was die einzelnen Salze anlangt, so erhielt ich folgende:

	a)	*b*)	*c*)	Mittel.
Phosphorsaures Alkali	0,680	0,394	0,289	0,455
schwefelsaures Natron	0,320	0,158	0,242	0,239
kohlensaures Alkali	1,230	1,693	1,840	1,587
Chlornatrium	5,070	5,955	4,736	5,254
	7,300	8,200	7,107	7,535.

Im Ganzen ist demnach die Differenz von der normalen Zusammensetzung der Salzmenge gering. Die Zunahme betrifft vorzugsweise das Kochsalz.

Von dem in Wasser unlöslichen Reste der Asche wurde nur eine einzige Analyse gemacht, indem die Rückstände von

allen 3 Portionen Blut dazu verwandt wurden. Zu bemerken ist aber dabei, dass das Blut *c* an Menge so viel als das von *a* und *b* zusammen betrug.

Eisenoxyd	0,325
Kalk	0,103
Phosphorsäure	0,079
Schwefelsäure	0,020
	0,527.

Des erwähnten Umstandes ungeachtet bleibt es doch immer merkwürdig, dass die Menge des Eisens noch so gross ist. An den Cruor kann dasselbe schwerlich alles gebunden gewesen sein.

3) Das Blut der Pferde im chronischen Rotze.

Unter dem chronischen Rotze verstehe ich hier diejenige Nasenblennorrhöe, welche mit tuberkulöser Infiltration der Lungen, Geschwüren der Nasenschleimhaut und meist auch mit äusseren Abscessen (Wurm) verbunden ist. — 2 Pferde, welche an dieser Krankheit litten, benutzte ich zu den Versuchen; das erstere (*A*), ein Wallach, hatte schon seit mehreren Monaten die Zeichen des Rotzes an sich getragen, das zweite, eine Stute (*B*), früher allerdings schon sehr kurzathmig und zum Husten geneigt, war erst vor 10 Tagen unter den Symptomen eines entzündlichen Fiebers von der Nasenblennorhöe befallen worden, welche vielleicht durch Ansteckung vom Pferde *A* entstanden war und sehr bald ihren bösartigen Charakter verrieth. Nach dem ersten Aderlass wurden beide Pferde mit Chlorkalk (täglich zu 1½ Unz.) behandelt und erhielten nahrhaftes Futter. Am elften Tage nach dem ersten Aderlass wurde ein zweiter kleiner gemacht. *A* zeigte jetzt besseres Aussehen der Nasenschleimhaut, weniger Hautgeschwüre, aber mehr Husten und Abmagerung; *B* befand sich, bis auf Zunahme der Magerkeit, in jeder Hinsicht besser als früher. 8 Tage später hatte die Kurzathmigkeit bei *A* noch mehr zugenommen und es zeigten sich ödematöse Anschwellungen, weshalb es nach einer dritten Blutentziehung getödtet wurde.

Ich stelle hier die 5 Analysen des Blutes zusammen und lasse die übrige Beschaffenheit desselben für jetzt unberücksichtigt.

	A.			B.	
	1.	2.	3.	1.	2.
Wasser	833,00	860,00	842,00	859,00	816,00
Blutkörperchen	65,50	43,30	68,20	44,20	88,50
Eiweiss und Fett	86,58	83,68	76,70	82,72	81,65
Faserstoff	8,90	7,50	6,60	8,70	7,90
lösliche Salze	6,02	5,52	6,50	5,38	5,95
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00.

Um eine einzige Analyse zu gewinnen, welche man mit dem Normal vergleichen kann, habe ich die Mittel sowohl für *A* als für *B* und aus diesen wieder das gemeinsame Mittel berechnet. Da aber die zweiten Aderlässe nach der Einwirkung des Chlorkalkes angestellt wurden, so ist es passend, auch das Mittel aus den beiden ersten Analysen zu ziehen.

	Mittel aus *A* 1. 2. 3.	Mittel aus *B* 1. 2.	Mittel aus *A* u. *B*.	Mittel aus *A* 1 u. *B* 1.
Wasser	845,00	837,500	841,2500	846,00
Blutkörperchen	59,00	66,350	62,6750	54,85
Eiweiss und Fett	82,32	82,185	82,2525	84,65
Faserstoff	7,67	8,300	7,9850	8,80
lösliche Salze	6,01	5,665	5,8375	5,70
	1000,00	1000,000	1000,0000	1000,00.

Es unterliegt demnach gar keinem Zweifel, dass in dem chronischen Rotze der Pferde das Blut von seiner normalen Mischung wesentlich abweicht. Es ist 1) wässriger, 2) ärmer an Blutkörperchen und löslichen Salzen und 3) reicher an Faserstoff und an Eiweiss (der Fettgehalt des Blutes war unbeträchtlich).

Die löslichen Salze wurden in allen 5 Analysen untersucht. Ich fand:

	A.			B.	
	1.	2.	3.	1.	2.
Phosphorsaures Alkali	0,500	0,842	0,580	0,453	0,383
schwefelsaures Natron	0,130	0,124	0,122	0,160	0,181
kohlensaures Alkali	0,490	0,730	0,698	0,472	0,666
Chloralkali	4,900	3,824	5,100	4,292	4,718
	6,020	5,520	6,500	5,377	5,948.

Die Mittel, wie oben berechnet, sind:

	A 1. 2. 3.	*B* 1. 2.	*Au. B.*	*A* 1 u. *B* 1.
Phosphorsaures Alkali	0,641	0,4180	0,5516	0,4765
schwefelsaures Natron	0,125	0,1705	0,1434	0,1450
kohlensaures Alkali	0,639	0,5690	0,6113	0,4810
Chloralkali	4,608	4,5050	4,5668	4,5960
	6,013	5,6625	5,8731	5,6985.

Die Vergleichung mit dem Normal ergiebt, dass das Chlorsalz (grösstentheils oder gänzlich Kochsalz) keine Verminderung erlitten hat, während die anderen 3 Salze sämmtlich, besonders das kohlensaure (und das milchsaure) sehr abgenommen haben.

Zuletzt habe ich noch die Analyse des in Wasser unlöslichen Rückstandes der organischen Bestandtheile anzugeben. Es wurde hierzu das Blut der beiden ersten Aderlässe (*A* 1 und *B* 1) benutzt:

Eisenoxyd	0,489
Kalk	0,141
Phosphorsäure	0,157
Schwefelsäure	0,093
	0,880.

Während also der Kalk mit den beiden Säuren etwas zugenommen hat, ist ein der Abnahme der Blutkörperchen entsprechender Verlust an Eisen zu bemerken.

Die Folgerungen, welche sich aus der Untersuchung des Blutes in den beiden genannten Krankheiten für die Pathologie und Therapie ziehen lassen, gehören nicht an diesen Ort. Es wäre sehr zu wünschen, dass alle Dyskrasien der Thiere auf diese Weise untersucht würden; mir fehlt es dazu leider an Gelegenheit. Nur in der Entzündung, Eiterung, Wurmkrankheit, Drehkrankheit, Hundeseuche und in einigen anderen, seltener vorkommenden Zuständen habe ich noch das Blut untersucht; die wichtigsten Probleme, z. B. wie sich das Blut in der Rinderpest, in der Franzosenkrankheit des Rindes verhalte, sind noch zu lösen übrig.

In Betreff der Durchschnittszahlen für die Gesundheit bemerke ich nur noch, dass ich noch immer mich veranlasst sehe, einzelne Analysen besonderer Zwecke halber vorzunehmen, so

dass jene Zahlen noch immer genauer werden müssen. Grosse Veränderungen der oben festgestellten dürften indessen schwerlich dadurch bewirkt werden.

XIX.

Elementar-analytische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Galle.

Von

Dr. G. KEMP aus Cambridge.

In der gesammten Naturwissenschaft giebt es vielleicht keinen Gegenstand, der so vielfach Veranlassung zu den fleissigsten Untersuchungen, wie zu hypothetischen Erörterungen gegeben hat, als die Secretion der Galle. Der Chemiker muss sich durch die Schwierigkeit der Untersuchung und durch die widersprechenden Angaben der ausgezeichnetsten Beobachter gedrängt fühlen, den Gegenstand weiterer Prüfung zu unterwerfen. Der Arzt, welchem täglich Erscheinungen vorkommen, die sich nur auf den veränderten Zustand einer völlig unbekannten Secretion zurückführen lassen, sucht die wenigen physiologischen Facta in dieser Beziehung zu benutzen, um so weit als möglich zu bestimmten Ansichten zu gelangen, während der Charlatan eben in jener mangelhaften Kenntniss ein werthvolles Hülfsmittel findet, um mit dem vielsagenden Namen „*Gallenaffection*" auf bequeme Weise seine Ignoranz zu bemänteln und sein Interesse zu wahren.

Da es nach so vielen Versuchen für unmöglich gelten muss, mit Hülfe blosser Reactionen zu einer klaren Einsicht in die Natur der Galle zu gelangen, und da es ein anerkanntes Factum ist, dass ein grosser Theil der aus der Galle erhaltenen Substanzen nur durch die Reagentien erzeugte Zersetzungsproducte sind, so schien es nothwendig, die Elementaranalyse als die einzige Methode, in Anwendung zu bringen, welche im Stande ist, allgemeine Wahrheiten zu eruiren und die Physiologie und Pathologie mit mehr oder weniger sicheren Haltpuncten über diesen wichtigen Gegenstand zu versehen. Und wenn der Verf. auf diese Weise zu Resultaten gekommen ist

welche von denjenigen früherer Untersucher, die für jeden Wissenschaftsbeflissenen wegen ihrer Rechtlichkeit und Wahrheitsliebe eine hohe Geltung haben und durch ihre ausgebreiteten Arbeiten und tiefen Forschungen ausgezeichnet sind, abweichen, so hegt er die Ueberzeugung, dass gerade sie die Mangelhaftigkeiten einer Untersuchung über einen so sehr verwickelten und dunkeln Gegenstand am ersten entschuldigen werden.

Es ist hier zu bemerken, dass als die Hauptaufgabe der folgenden Untersuchung betrachtet wurde, denjenigen Körper aufzufinden, welcher in der Galle die constantesten und charakteristischsten Eigenschaften zeigte, und hierzu schienen zwei Bedingungen nöthig. Erstens musste der zu analysirende Körper aus Galle dargestellt werden, welche zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen erhalten worden war, die Darstellungsweise musste verschieden sein; dann musste dieselbe Galle verschiedenen Behandlungsweisen unterworfen werden. Der skeptischste und sorgfältigste Beobachter möchte schwerlich eine gegen Täuschungen sichrere Methode ausfindig machen, eine weniger stricte Methode aber ist hier durchaus unzulässig. Es wurde ferner von der Annahme ausgegangen, dass ein etwa sich herausstellender Körper, welcher unter den genannten Umständen identisch in physikalischer und chemischer Beziehung sich zeigen würde, für einen einfachen Körper gehalten werden müsse, im gewöhnlichen Sinne des Wortes. Es kann allerdings zusammengesetzte Substanzen geben, in welche verschiedene Körper eingehen; sollen solche indessen unwandelbare chemische und physikalische Charaktere zeigen, so müssen jene Körper in unveränderlichen Verhältnissen vorhanden sein, und angenommen selbst, dass die Galle eine solche Substanz wäre, so muss sie doch, praktisch genommen, als ein einfacher Körper betrachtet werden. Wir werden übrigens weiterhin finden, dass Demarçay's Ansicht über unsern Gegenstand die richtige ist, dass nämlich die Galle wesentlich gebildet wird von einem elektro-negativen Körper in Verbindung mit Natron. In Beziehung auf Demarçay's Untersuchungen muss bemerkt werden, dass Schlüsse, welche auf die Reaction anderer Substanzen gegründet sind, nicht wohl verglichen werden dürfen mit solchen, welche keine hypothetischen Schlüsse irgend welcher Art zulassen und welche

directen Beweises fähig sind. Es ist eigen, dass der einzige mangelhafte Theil in Demarçay's Untersuchung der ist, dass derselbe mit der Analyse der durch Einwirkung von Salzsäure auf die Galle erhaltenen Säure sich begnügte und von da aus den Wahrscheinlichkeitsschluss zog, dass dieser Körper, Choleïnsäure, der mit Natron verbundene und die Hauptmasse der festen Theile der Galle bildende elektro-negative Körper sei. Die Quantität des Natrons in der Galle ist allerdings durch directe Bestimmung so nahe als möglich der Quantität des Natrons, welches sich mit Choleïnsäure verbindet, gefunden worden. Allein hier wurde das Natron als Sulfat bestimmt, welches die Möglichkeit, das immer in wechselnder Menge vorhandene Chlornatrium zu bestimmen, ausschloss. Berzelius fand Chlornatrium, milchsaures Natron und Extractivstoff 0,74 p. C. Diess entspricht wenigstens 0,40 p. C. Natron, ungerechnet die Quantität Natron, welche mit Phosphorsäure verbunden vorkommt.

Thénard fand Chlornatrium 0,40 p. C., phosphorsaures Natron 0,25 p. C., schwefelsaures Natron 0,10 p. C. Es entspricht diess wenigstens 0,3 p. C. Natron. In beiden Fällen würde sonach ein erheblicher Fehler in der zweiten Stelle des Atomgewichtes entstehen.

Der leichtern Uebersicht wegen sind im Folgenden die verschiedenen Substanzen, welche der Elementaranalyse unterworfen wurden, in verschiedenen Abtheilungen aufgezeichnet; dabei befindet sich die Beschreibung der Darstellungsweise und der physikalischen Charaktere. Ich freue mich, hier Herrn Dr. Heiligenhöfer in Frankfurt meinen verbindlichsten Dank abstatten zu können, für die Güte, mit welcher er mir in zwei Fällen die Galle einer grossen Zahl Ochsen direct nach dem Schlachten zu einer und derselben Zeit im Wasserbade abzudampfen und in dicker Extractform zu übersenden die Gefälligkeit hatte.

Die erste Portion rührte von 12 Ochsen her und war diejenige, welche unter Nr. 1 untersucht und analysirt wurde. Die zweite Quantität kam ebenfalls von 12 Ochsen; sie wurde für die Untersuchungen unter 2, 3, 4 verwandt. Man ersieht hieraus, dass jedes Mittel angewandt wurde, um zu gültigen Resultaten zu gelangen, und diese waren in der That übereinstimmender, als der Verfasser selbst erwartet hatte.

1.

Die in Form eines Extracts erhaltene Galle wurde mit Alkohol von 850 sp. G. behandelt, um so den Mucus zu entfernen; sie wurde durch Leinwand und hierauf durch Papier filtrirt. Die klare Lösung wurde im Vacuo über Schwefelsäure abgedampft; der harzige Rückstand, welcher auf diese Weise erhalten wurde, ward pulverisirt und mit alkohol- und wasserfreiem Aether behandelt. Ist der Aether nicht frei von diesen Stoffen, so bäckt das Pulver zusammen, und es wird somit nur eine sehr kleine Oberfläche der Einwirkung ausgesetzt. *Berzelius, Annal. d. Chem. Bd. XLIII. Heft 1.* Der Aether wurde abgegossen, eine neue Quantität zugesetzt und diess so lange fortgesetzt, bis beim Verdampfen kein Rückstand bemerkt wurde. Der Rückstand wurde unter der Glocke getrocknet und dann mit Alkohol von 840 sp. G. behandelt, filtrirt, die Solution im Vacuo abgedampft, pulverisirt und analysirt. Man ersieht hieraus, dass kein Reagens angewandt wurde, welches die Vermuthung einer Decomposition oder Metamorphose involvirte; Baryt, Schwefelsäure, Bleioxyd u. s. w. waren völlig ausgeschlossen, und man konnte auf diese Weise hoffen, dass der erhaltene Körper wenigstens der Summe der Elemente, welche die wesentliche Substanz der Galle componiren, entsprach.

Der einzige Einwurf, welcher sich hier machen liess, war der, dass möglicher Weise eine gewisse Quantität von Fettsäuren in Verbindung mit Natron zugegen sein konnte. Und in der That verursachte diess bei der Analyse so grosse Schwierigkeiten, dass in der Folge eine verschiedene Methode in Anwendung gebracht wurde. Die Salze der Fettsäuren wurden endlich entfernt, jedoch nicht ohne Aufwendung einer sehr bedeutenden Quantität Aether, wie sich aus Folgendem ergiebt.

Vom neutralen stearinsauren Natron lösen sich in Aether nicht mehr als 0,15 p. C.; vom margarinsauren Natron 0,177; vom oleïnsauren Natron, welches löslicher als eins der beiden vorigen ist, nur 0,14 p. C. (*vgl. Berzelius Bd. IV. S. 532 ff.*). Hieraus ergiebt sich, dass bei dem löslichsten dieser Salze 99 Theile Aether nöthig sind, für das schwerstlösliche aber fast 700. Im oben erwähnten Falle aber wurde eine viel grössere

Quantität Aether angewandt, ehe derselbe beim Verdampfen keinen Rückstand mehr gab.

Das Ergebniss der Verbrennung genannter Substanz nach völliger Entfernung der Fettsäuren war:

0,253 Gr. gaben: Kohlensäure 0,538
Wasser 0,190.

Diess giebt, auf 100 Theile reducirt:

Kohlenstoff 58,46 p. C.
Wasserstoff 8,30 p. C.

Der Gegenstand dieser Analyse war bis daher nur, eine allgemeine Vergleichung der Constitution der auf verschiedenen Wege erhaltenen Substanz anstellen zu können. Die Quantitäten anorganischer Stoffe wurden daher hier nicht abgerechnet. Wir gehen zum zweiten Theil.

2.

Die Galle wurde wie oben vom Mucus befreit, die klare Lösung mit Barytwasser in geringem Ueberschusse niedergeschlagen und filtrirt. Die abfiltrirte Lösung wurde mit Kohlensäure behandelt, um den Ueberschuss von Baryt zu entfernen, abermals filtrirt und die klare Lösung mit ⅓ Vol. Aether wohl umgerührt und mit destillirtem Wasser behandelt, bis sie opak wurde. Auf diese Weise erspart man eine spätere Verschwendung von wasserfreiem Aether (Liebig). Wird diese Lösung hingestellt, so trennt sie sich in zwei Schichten; die obere ätherhaltige enthält die freien Fette etc., die untere die zu untersuchende Substanz. Diese wurde getrennt, abgedampft, bei 110° im Oelbade getrocknet und mit Aether behandelt, bis dieser keinen Rückstand mehr hinterliess. Der Rest des Processes war ähnlich dem im vorigen Falle 1.

Die physikalischen Charaktere dieses Körpers waren völlig ähnlich wie im Falle 1; es ist daher unnöthig, sie zu wiederholen, da Jedermann mit den Eigenschaften der zum Extract reducirten Galle bekannt ist. Ein bemerkenswerther Punct ist, dass weder diese Portion, noch die unter 1 erwähnte, durch Essigsäure aus ihrer wässrigen Lösung präcipitirt werden konnte.

Die Analyse ergab auf

0,300 Gr. Kohlensäure 0,638
Wasser 0,238.

Diess entspricht 58,46 p. C. Kohlenstoff und 8,81 p. C. Wasserstoff.

Die anorganische Substanz in den erwähnten zwei Portionen bestand aus kohlensaurem Natron mit einer geringen Menge Chlornatrium. Die Ergebnisse schienen sehr geeignet, die Ansicht Demarçay's, dass die Galle eine organische Säure in Verbindung mit Natron ist, zu bestätigen. Es war weiterhin wahrscheinlich, dass durch sorgfältige Entfernung der anorganischen Basen in der Form von Sulfaten, und der Fettsäuren mit Hülfe von Aether, es möglich sein würde, den gesuchten Körper in isolirter Form darzustellen, oder wenigstens das Natronsalz künstlich zu bilden. Das Letztere wurde als das weniger Schwierige und einfachere Resultate Versprechende sofort versucht.

3.

Die Galle wurde wie oben vom Schleime befreit und filtrirt, die klare Lösung mit Barytwasser präcipitirt, abermals filtrirt, die abgelaufene klare Flüssigkeit wurde mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure (5 Theile Wasser haltend) behandelt und filtrirt. Man wird finden, dass auf solche Weise die Basen in Verbindung mit der Schwefelsäure gefällt wurden. Um die Fettsäuren zu entfernen, wurde die klare Lösung mit Aether behandelt und wie oben verfahren. Darauf wurde sie mit kohlensaurem Natron gesättigt, worauf sich das Sulfat aus der alkoholischen Lösung niederschlug. Das kohlensaure Natron wurde im Ueberschusse zugesetzt und wiederholt in der Lösung umgerührt. Blieb nun ein elektro-negativer Körper in der Lösung, der eine grössere Verwandtschaft zu Natron als die Kohlensäure hatte, so musste offenbar eine Verbindung vor sich gehen. Beim Filtriren, Abdampfen, Trocknen im Oelbade etc. wurde ein Körper erhalten, der genau dieselben physikalischen Charaktere zeigte wie die Substanzen, welche bei 1 und 2 erhalten worden waren; er wurde ebenfalls durch Essigsäure nicht gefällt. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

0,244 Gr. gaben: Kohlensäure 0,523
Wasser 0,187.

Diess entspricht: Kohlenstoff 58,8 p. C.
Wasserstoff 8,51 p. C.

Stellt man die Resultate zusammen, so erhält man:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	58,46	58,46	58,8
Wasserstoff	8,30	8,81	8,51.

Eine solche Uebereinstimmung in der Analyse einer auf ganz verschiedenem Wege erhaltenen Substanz lässt kaum einen Zweifel, dass der behandelte Körper jedesmal derselbe war.

Hiermit schien der Gegenstand in gewisse Grenzen gebracht. Ein anderer Theil getrockneter Galle, wie der letzte behandelt, bildete die vierte Untersuchung.

4.

Der Gegenstand der vorhergehenden Analyse war, den Einfluss der verschiedenen Darstellungsweisen auf den Körper zu studiren. Wir fanden uns zu dem Schlusse berechtigt, dass wir einen Körper erhalten hatten, der in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften so sehr übereinstimmte, dass wir ihn für völlig identisch halten mussten. Es entstand nun die Frage: ist dieser Körper das Gallenharz von Thénard, das Bilin von Berzelius, die Choleïnsäure von Demarçay? Seine Verwandtschaft mit diesen Substanzen ergiebt sich schon aus folgenden zwei sehr charakteristischen Eigenthümlichkeiten: dem eignen Geschmack, welcher der bittersüssen Substanz im *Abrus precatorius* gleicht, und der Aehnlichkeit mit feinem Harz, wenn in Masse betrachtet. Er unterscheidet sich indessen von jedem in anderer Beziehung wesentlich. Das Gallenharz Thénard's wird geschildert als in Wasser nur wenig löslich. Der von uns dargestellte Körper aber ist ausnehmend löslich in Wasser. Das Bilin von Berzelius, wenn es in Verbindung mit alkalischer Base vorkommt, wird durch Kohlensäure zerlegt; obiger Körper aber, in wasserfreiem Alkohol gelöst und sofort einem Strome von Kohlensäuregas während einiger Stunden ausgesetzt, bildet nicht das mindeste Präcipitat von kohlensaurem Natron. Die Choleïnsäure Demarçay's, wenn in Verbindung mit Natron, wird aus ihrer Lösung durch die schwachen Pflanzensäuren niedergeschlagen; das Natronsalz, welches wir auf den verschiedenen, oben aufgeführten Wegen darstellten, wurde durch Essigsäure oder selbst verdünnte Salzsäure nicht niedergeschlagen.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass der in der Galle

enthaltene elektro-negative Körper eine eigenthümliche Substanz ist, welche ich vorläufig *Gallensäure* zu nennen vorschlage. Ihre Verbindungen wären somit gallensaure Salze, zunächst gallensaures Natron.

Folgendes sind die Ergebnisse meiner mit grösster Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen:

0,452 Gr., bei 110° im Oelbade getrocknet und im Platintiegel so langsam und vorsichtig wie möglich verbrannt, ergaben 11,7 p. C. Asche, welche bestand aus

kohlensaurem Natron 11,16
Chlornatrium 0,54.

Das Atomgewicht der Säure, aus Obigem berechnet, ergiebt sich gleich 5586.

Hierbei ist zu bemerken, dass zur Entfernung jedes Zweifels über die Existenz von Sulfaten oder Phosphaten eine qualitative Analyse angestellt wurde. Obige Asche, mit Essigsäure angesäuert, ergab auf Zusatz von Chlorbaryum kein Präcipitat. Ein weiterer Versuch ergab, dass nicht eine Spur von Phosphaten vorhanden war. Ueber die Natur der Basis ergab Folgendes den nöthigen Aufschluss. Ein Theil des Körpers, welcher für n. 2 dargestellt worden war, wurde in Alkohol von 809 sp. G. gelöst und hierauf mit Platinchlorid versetzt; es bildete sich kein Niederschlag.

Weiterhin ergaben

0,194 Gr. Substanz: Kohlensäure 0,423
Wasser 0,156.

Hieraus ergiebt sich auf 100 Theile 59,9 Kohle und 8,9 Wasserstoff. Nach Abzug der anorganischen Substanz bleibt:

Kohlenstoff 64,60
Wasserstoff 9,62 p. C.

Um sicher zu sein, dass keine Fettsäuren in Verbindung mit Soda zurückgeblieben waren, wurde das Präparat wiederholt mit Aether erhitzt. Bei der Destillation des Aethers hatte sich keine Spur von Substanz gelöst. Das Natronsalz wurde jetzt abermals in Alkohol von 809 sp. G. gelöst wie oben und analysirt. Es ergaben 0,607 Gr. bei der Verbrennung 11,5 p. C. Asche, welche enthielt:

kohlensaures Natron 11,13
Chlornatrium 0,37.

Das Atomgewicht ergiebt sich hieraus = 5644.

Als die Asche vor der Bestimmung des Chlornatri mittelst Silberacetat mit Essigsäure neutralisirt wurde, entwick sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff; Pap mit einer Bleisalzlösung befeuchtet, wurde theilweise geschwä Die Bestimmung des Schwefels, der in sehr geringer Me vorzukommen scheint, wird anderweitig nachzuholen sein.

Ferner ergaben

0,1525 Gr. Substanz: Kohlensäure 335
Wasser 120.

Diess entspricht 60,38 p. C. Kohlenstoff und 8,74 p. Wasserstoff, oder nach Abzug der Asche:

Kohlenstoff 64,85 p. C.
Wasserstoff 9,4.

Drei Analysen zur Ermittelung des Stickstoffgehaltes er ben nach Abzug der anorganischen Substanz:

1. 0,291 Gr. gaben Platinsalmiak 156
oder Stickstoff 3,7 p. C.

2. 0,456 Gr. gaben Platinsalmiak 231
oder Stickstoff 3,40 p. C.

3. 0,347 Gr. nach Gay-Lussac's Methode analysirt, ergaben Stickstoff 3,47 p. C.

Anmerkung. 1 gehört zu Theil 1. Eine Analyse wi mit der Galle 1 gemacht und spricht ebenfalls für die Iden der angewandten Substanz. 2 wurde gütigst vom Dr. W vollzogen. Aus einer Vergleichung dieser drei Analysen giebt sich die Genauigkeit, mit welcher sich der Stickstoffge bestimmen lässt.

Da die hier vorgelegte Untersuchung nur ein Anfang ner grössern Reihe von Untersuchungen über die elemen Zusammensetzung der Galle ist, so wollten wir nicht wag eine Formel vorzuschlagen. Es ist in der That einleucht dass bei unserer unvollkommenen Kenntniss dieses Gegenstan ein solches Unternehmen als rein hypothetisch bezeichnet w den muss, das durch die erste beste Analyse umgeworfen w den dürfte. Indessen glauben wir, an die mitgetheilten That chen folgende Schlüsse knüpfen zu können:

1. Die Galle des Ochsen ist ein chemisches Composi eines elektro-negativen Körpers mit Natron.

2. Dieser Körper ist nicht die Cholelnsäure von Demarçay, denn er wird durch Essigsäure aus seiner Natronverbindung nicht gefällt.

3. Er ist nicht das Bilin von Berzelius, denn er wird durch Kohlensäure von dem Natron nicht getrennt. Wiederholte Versuche wurden über diesen Punct angestellt, und unter Umständen, welche einer Trennung des Natrons als Carbonat sehr günstig waren. Das Compositum, welches den Gegenstand der letzten Analyse bildete, wurde im Oelbade bei 110° C. getrocknet, dann in Alkohol von 809 sp. G. bei 15° C. gelöst; ein sehr starker Strom von Kohlensäure wurde alsdann während zwei Stunden durch die Lösung geleitet, ohne dass sich ein Niederschlag bildete. Ein anderer Versuch wurde mit einer Galle angestellt, welche unmittelbar nach dem Schlachten eines Ochsen noch warm erhalten worden war. Der Schleim wurde mit Alkohol entfernt, die klare Lösung zur Trockne verdampft, abermals in Alkohol von 809 sp. G. gelöst, filtrirt und wie oben einem Strome von Kohlensäure ausgesetzt.

Aus diesem Versuche geht weiter hervor, dass in diesem Falle kein freies Natron in der Galle enthalten war.

In Bezug auf den eigenthümlich süsslichen Geschmack der Galle stellte Berzelius die Meinung auf, dieser Geschmack könne wohl von der Anwesenheit von freiem Glycerin herrühren. Wäre diess der Fall, so müsste beim Destilliren der Galle ein deutlicher Geruch von Acrolëin bemerkt werden. In keinem Falle aber erlangte ich diess Resultat, obschon bei obigen Untersuchungen 15 Aschenbestimmungen gemacht worden waren und im Verlaufe dieser Operationen der eigenthümlich stechende ekelhafte Geruch nach Acrolein sich gezeigt haben müsste, wenn Glycerin vorhanden gewesen wäre.

Diess sind die wichtigsten Resultate, welche der Verfasser während mehr als 7 Monaten anhaltenden Forschens und durch mehr als 40 Analysen gewonnen hat.

Der Zweck war nicht, eine angenommene Theorie zu stützen, sondern das Bestreben, so weit wie möglich vorgefasste Ansichten, welche so leicht durch das Studium früherer Untersuchungen erweckt werden, zu vermeiden. In Bezug auf die Mangelhaftigkeiten dieser seiner Arbeit hofft er auf die Nachsicht der

allein competenten Richter, nämlich derer, welche selbst in der so schwierigen Thierchemie gearbeitet haben.

Noch bleibt ein sehr weites Feld übrig in der Erforschung der Menschengalle, der Galle der Fische u. s. w., so wie eine Vergleichung der verschiedenen Gallenarten, besonders der Fleischfresser und Herbivoren, von grossem Interesse sein dürfte. Der Verfasser beabsichtigt, sich der Erforschung dieser Puncte weiterhin zu widmen, und hofft, nach ihrer relativen Beendigung einen bedeutenden Theil der Dunkelheit, welche gegenwärtig diese Gegenstände umgiebt, verschwinden zu sehen, woraus sich alsdann einige allgemeine Sätze für die Behandlung einer hochwichtigen Classe von Krankheiten ergeben dürfte. Der nächste Gegenstand der Untersuchung wird nun die Galle der Carnivoren sein, zu welchem Zwecke sich der Verf. nach London begiebt, in Erwartung, daselbst Gelegenheit zur Erhaltung der Galle vom Löwen und Tiger, diesen Prototypen der Fleischfresser, zu finden.

Nachträgliches. Zur Ergänzung des sub 3 Mitgetheilten bemerke ich, dass der angewandte Alkohol ein sp. G. von 0,840 hatte. Das Barytwasser war eine gesättigte Lösung. Es ist kaum nöthig zu erinnern, dass die Sulfate, welche sich im Verlaufe der Behandlung bildeten, in Alkohol unlöslich waren, selbst, um Extremes anzunehmen, wenn durch die Zufügung von Wasser in der Barytlösung und der verdünnten Schwefelsäure dessen sp. G. auf 900 gestiegen war; und sollte noch irgend ein Zweifel obwalten, so muss ich bemerken, dass, bevor der Körper zur Analyse gebraucht wurde, nach seiner Austrocknung im Oelbade bei 110° derselbe in Alkohol von 809 sp. G. gelöst, dann filtrirt und abermals getrocknet wurde wie vorhin. Der Grund dieses Verfahrens war nicht, weil ich glaubte, dass anorganische Sulfate in einer alkoholischen Solution sein könnten, sondern um so sehr wie möglich das Chlornatrium zu entfernen, was mit nicht geringer Schwierigkeit verbunden war. Die Bestimmung des Chlors darf in der That nicht unterlassen werden, da trotz all der Sorgfalt bei seiner Entfernung dennoch eine merkbare Quantität Chlornatrium zurückblieb. Ich füge hinzu, dass bis auf sehr geringe Modificationen der bei der Darstellung befolgte Weg der von dem trefflichsten Chemiker Berzelius eingeschlagene war (vergl.

Annalen d. Pharm. B. XLIII. H. 1. S. 11). Der Grund der Anwendung einer verdünnteren Schwefelsäure war, eine jede Möglichkeit der Zersetzung der Substanz zu umgehen. Man könnte fragen, warum wir den elektro-negativen Körper nicht isolirten und analysirten und dadurch die Sache ein für allemal entschieden. Ich antworte hierauf, dass die Entscheidung: ob der isolirte Körper in der That der in der Galle vorhandene, oder ein Zersetzungsproduct ist, auf nichts Anderes als auf Wahrscheinlichkeitsschlüsse basirt werden könnte, wie wir sie oben in Bezug auf das Natronsalz in Anwendung brachten. Je einfacher indessen die Bedingungen und Umstände in einem Falle sind, oder in unserem Falle, je geringer die Zahl der angewandten Proceduren, desto geringer ist auch die Wahrscheinlichkeit des Irrthums, weshalb wir hier derjenigen Methode den Vorzug gegeben haben, welche der rationellen Gewissheit am nächsten führt.

XX.

Micra chemica.

Von

J. W. DOEBEREINER.

I.

Die von Böttger vor mehreren Jahren beobachtete depotenzirende Wirkung des Ammoniaks auf zündenden Platinschwamm (*s. Schweigger-Seidel's n. Jahrb. der Chem. u. Phys. Bd. III. S. 370*) hat nach meinen neueren Versuchen ihren Grund nicht in der Alkalität des erstern oder in einer Veränderung des elektrischen Zustandes des letztern, sondern darin, dass jenes von diesem mit einer der Capillarattraction der Kohle gleichkommenden Kraft absorbirt und so fest gehalten wird, dass es durch keins der permanenten Gase verdrängt werden kann; gut bereiteter Platinschwamm absorbirt nämlich, je nach seiner Dichte, das 30- bis 40fache seines Volumens Ammoniakgas und verhält sich dann gegen Knallgas mechanisch und chemisch so indifferent wie Quarz oder ein Stück Glas u. s. w. Und setzt man frisch bereiteten Platinschwamm mit

absolut trocknem Ammoniakgas, welches mit der Hälfte seines Volumens Wasserstoffgas oder statt dessen mit dem vierfachen Volumen Sauerstoffgas vermengt ist, in Berührung, so absorbirt er das Ammoniak, ohne dabei eine Spur von einer der letztgenannten Gasarten mit aufzunehmen, und es wird daher weder Ammonium im ersten, noch Wasser und Salpetersäure im zweiten Falle gebildet. Eben so verhält sich die gut ausgeglühte Holzkohle, doch unterscheidet sich diese von dem Platinschwamm in Hinsicht auf Capillarität darin, dass sie nicht vermögend ist, das Knallgas zu verdichten oder, wenn man will, elektrisch zu entladen, dass sie dagegen die Eigenschaft besitzt, viele zusammengesetzte Gasarten, welche von Platinschwamm nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge absorbirt werden, in sehr grosser Quantität einzusaugen und so zu verdichten, dass sie für andere Gasarten reactionsfähig werden. Dieses ist der Fall z. B. mit der Hydrothionsäure, welche in ihrem gasförmigen Zustande von Sauerstoffgas nicht verändert, unter Mitwirkung von Kohle aber von diesem dehydrogenisirt wird. Die Producte dieser Reaction sollen nach Thénard Wasser und Schwefel sein; nach meinen Versuchen wird dabei ausser Wasser auch Schwefelkohlenstoff gebildet, denn die erst mit Hydrothiongas völlig geschwängerte und nachher mit Sauerstoffgas behandelte Kohle verbreitet, nachdem sie die zur Dehydrogenisation des erstern erforderliche Menge des letztern aufgenommen, einen auffallend starken Geruch nach Schwefelalkohol. Ich glaube daher, dass dieser Process mehr durch die Affinität des Schwefels zum Kohlenstoff, als durch die einfache Capillarität der Kohle bedingt sei.

II.

Das Amyloxydhydrat, welches ich wegen seiner ölartigen Beschaffenheit und weil es ein Analogon des Alkohols ist, der Kürze wegen *Amylol* nennen will, kann bekanntlich durch Einwirkung von oxyphorischem Platin (Platinschwamm) und Sauerstoffgas in Baldriansäure und Wasser verwandelt werden. Diese Verwandlung, welche durch die Formel: $C_{10}H_{12}O_2 + 4O = C_{10}H_9O_3 + 3HO$ versinnlicht werden kann, findet nach meiner vor einigen Wochen gemachten Erfahrung auch in den sogenannten Essigbildern statt. Ich bemerkte nämlich beim Be-

suche einer hiesigen Essigfabrik in dem ganzen Raume derselben einen auffallend starken Geruch nach Baldriansäure und, entdeckte beim Forschen nach der Ursache desselben, dass man zur Bereitung des Essigs nicht, wie sonst, gereinigten Weingeist, sondern rohen amylolhaltigen Kartoffelbranntwein angewandt hatte. Ich theile diese Erfahrung mit, um darauf aufmerksam zu machen, dass im Handel Essig vorkommen kann, welcher Baldriansäure enthält, will aber dabei bemerken, dass diese Säure nur dann entsteht, wenn die Temperatur in den Essigbildern höher als 36° C. ist; bei und unter dieser Temperatur wird das Amylol von der gebildeten Essigsäure in *acetylsaures Amyloxyd* verwandelt, welches so angenehm obstartig riecht, dass man es zum Parfümiren der Zimmer gebrauchen und daher als eine Würze des Branntweinessigs betrachten kann. Dieser Aether bedarf zu seiner Bildung nicht der Mitwirkung mineralischer Säuren, denn er entsteht schon bei mittlerer Temperatur der Luft, wenn man Amylol, wie solches in den Magdeburger Entfuselungsanstalten gewonnen wird, in mässig starker Essigsäure auflöst und die Auflösung einige Tage lang stehen lässt *).

Ob auch der mit vielem Wasser verdünnte Holzgeist durch atmosphärische Oxydation in den s. g. Essigbildern gesäuert, d. h. in Formylsäure verwandelt werden könne, muss noch durch Versuche erforscht werden.

III.

Der Zucker in unserem Obste, namentlich in den Aepfeln und Birnen, ist kein unmittelbares Erzeugniss der Vegetation, sondern das Product einer bekannten chemischen Metamorphose des Amylons, welches nach meinen wiederholten Versuchen der Hauptbestandtheil der un- oder halbreifen Aepfel und Birnen ist, im Processe des Reifens derselben aber nach und nach

*) In den genannten Anstalten gewinnt man das Amylol in so grosser Menge, dass man es als Leuchtmaterial benutzt. Es brennt nämlich mit einer Flamme, die glänzender ist als die der Wachskerzen. Sein Geruch, der sehr unangenehm ist, kann sehr verbessert werden, dadurch, dass man es mit einer Auflösung von chromsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäure schüttelt und nachher destillirt.

ganz verschwindet und sich in Zucker verwandelt. Von dem Dasein des Amylons in den genannten unreifen Obstfrüchten überzeugt man sich, wenn man sie zerschneidet und die Schnittflächen mit Jodwasser in Berührung setzt, die dann nach kurzer Zeit ganz indigblau erscheinen, oder wenn man sie auf dem Reibeisen zerreibt und die zerriebene Masse auf einem Haarsiebe mit kaltem Wasser auswäscht, wo nach wenig Minuten ein Satzmehl gewonnen wird, welches kleinkörniger als das der Kartoffeln ist und sich mechanisch oder vielmehr mikroskopisch und chemisch wie reines Amylon verhält.*)

Die materielle Ursache der Umwandlung des Obstamylons in Obstzucker ist mir noch unbekannt; sie ist wie die umgekehrte Metamorphose, d. h. die Verwandlung des Zuckers in Amylon, welche in der Fructificationsperiode der Getreidearten, namentlich des Mais, stattfindet, noch ein Geheimniss, welches nur von allseitig naturwissenschaftlich gebildeten Pflanzenphysiologen enthüllt werden kann.

IV.

Die Erscheinungen, welche sich bei Bildung des kohlensauren Aethyloxyds durch Behandlung des Oxaläthers mit Natrium darbieten, sind von der Art, dass sie sich leicht erklären lassen, wenn man sich erinnert, dass die Oxalsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt, wenn ihr das zu ihrem Bestehen erforderliche Hydratwasser oder basische Oxyd entzogen wird, und dass nach Liebig's Versuchen das Kohlenoxyd sich in hoher Temperatur mit den Alkalimetallen zu Rhodizinmetallen verbindet. Jenes Zerfallen der Oxalsäure findet auch statt, wenn sie in ihrem mit Aethyloxyd verbundenen Zustande mit Natrium behandelt wird. Aber die Producte ihres Zerfallens können nicht gasförmig auftreten oder zur Erscheinung kommen, weil das eine derselben, das Kohlenoxyd, von dem Natrium angezogen und das andere, die Kohlensäure, *in statu nascenti* von dem Aethyloxyd gebunden wird. Das Gas, welches sich im Processe der Bildung des Kohlenäthers entwickelt, rührt ohne Zweifel davon her, dass ein Theil des letztern von dem gebildeten Kohlenoxyd-Natrium desoxydirt und dadurch in Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgas verwandelt

*) Vergl. Liebig Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI. 363.

wird. Diese Erklärung (jener Erscheinungen) genügt wahrscheinlich nicht allen Chemikern, weil sie blos das Resultat einer theoretischen oder solchen Beurtheilung des Gegenstandes ist, die allein auf Schlüssen nach Analogie beruht; aber sie veranlasst vielleicht den Entdecker des kohlensauren Aethyloxyds, den Process der Bildung dieses Productes auf dem Wege des Experiments genauer zu studiren und meine individuelle Ansicht von dem, was darin vorgeht, zu berichtigen, wenn sie falsch ist.

XXI.

Eine neue Construction der Röhre der Waschflasche.

Von

Dr. A. MOBERG,

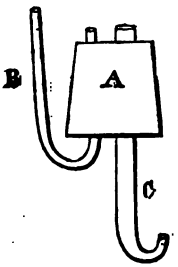
Docent der Chemie in der K. Alexanders-Universität zu Helsingfors.

Obgleich der Gegenstand dieser Mittheilung vielleicht unbedeutend und keiner Beachtung werth erscheinen möchte, habe ich doch keinen Anstand genommen, dieselbe zu veröffentlichen, weil die dem Anscheine nach unbedeutendsten Verbesserungen der Apparate, die zur Erleichterung der Operationen des praktischen Chemikers erfunden worden sind, sich oft als sehr vortheilhaft gezeigt haben.

Unter solchen Apparaten ist die unter dem Namen der *Waschflasche* bekannte Einrichtung, um Niederschläge ohne weitere Beihülfe und also ohne Zeitverlust zu waschen, unwidersprechlich eine der zweckmässigsten und von der Art, dass sie von dem, der sich einmal an sie gewöhnt hat, nicht leicht entbehrt werden kann. Da dennoch die Röhren, durch welche das Wasser ausströmt und Luft dagegen eingelassen wird, nur an der Glasbläserlampe verfertigt werden können, folglich nicht immer zu haben, ziemlich theuer und dazu noch selten mit gehöriger Sorgfalt gemacht sind, so ist mir eine Construction solcher Röhren, welche von Jedem leicht selbst gemacht werden können und ihrem Zwecke vollkommen entsprechen, nicht ganz werthlos erschienen.

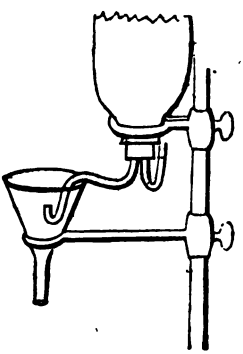
Um diese Vortheile zu erreichen, hat man nur nöthig, statt einer, zwei Röhren, die eine von geringerem Caliber, um Luft in die Flasche einzulassen, die andere zum Ausfliessen

des Wassers bestimmt, jede in eine besondere Oeffnung in den Kork einzusetzen. Jene wird aufwärts in Gestalt eines U gebogen, diese aber an dem freien Ende etwas ausgezogen und die Spitze aufwärts gebogen, wie die gewöhnliche Röhre der Waschflasche. Die ganze Einrichtung zeigt nebenstehende Figur, in welcher *A* den Kork, *B* die Luftröhre und *C* die Wasserröhre bezeichnet. Jene kann man, wie es die Bequemlichkeit erfordert, wenden, nur muss der äussere Theil derselben ein wenig höher als der innere aufgebogen werden, weil sonst von dem zurückfallenden Wasser bei jeder Luftblase eine Portion herausgeschleudert werden würde.



Röhren von dieser Construction können immer mit der grössten Leichtigkeit regulirt werden. Die gewöhnlichen Röhren sind, wie gesagt, selten so gemacht, dass das Wasser beim Einsetzen in oder Aufheben aus dem Trichter nicht ausfliesse, was sehr unbequem ist. Wenn aber die Waschflasche mit 2 Röhren versehen ist, braucht man nur die Wasserröhre ein wenig einzuschieben oder auszuziehen, bis man gerade den Punct erreicht, wo das Wasser aus der umgekehrten Flasche in freie Luft auszufliessen aufhört.

Diese Einrichtung führt noch andere Vortheile mit sich. Wenn eine mit gewöhnlicher Röhre versehene Waschflasche benutzt wird, kann man den Trichter mit einer Glasscheibe meist sehr unvollkommen und oft gar nicht bedecken, auch muss immer der Trichter unter die Flasche gesetzt werden, wodurch zuweilen etwas vom Träger der Flasche auf das Filter fällt und den Niederschlag verunreinigt. Diesem allen kann hier abgeholfen werden, wenn man die Wasserröhre nicht gerade herabgehen lässt, sondern erst seitwärts und dann schräg herabwärts beugt, so dass sie den Rand des Trichters berührt, wie nebenstehende Figur zeigt. Der Trichter kann dann sehr gut mit einer gewöhnlichen Glasscheibe bedeckt werden. Man kann auch, wenn es Noth thut, zwei oder mehrere so gebogene



Röhren in einen Kork einpassen und dadurch aus einer Flasche mehrere Filter auf einmal waschen; doch muss immer Achtung gegeben werden, dass alle diese Röhren sich in einem Niveau endigen, weil sie sonst als Heber wirken. Wenn man mit einer von diesen Röhren nicht wäscht, wird ihr Ende in ein mit Wasser gefülltes Glas eingesetzt.

Schliesslich kann noch bemerkt werden, dass die Luftröhre in der Flasche dem Korke so nahe als möglich endigen muss, weil das Wasser, wenn sie sich weiter als die andere in die Flasche erstreckt, ungehindert ausströmt, sobald die Oberfläche desselben sich unter das Ende der Röhre gesenkt hat.

XXII.

Darstellung des Sauerstoffgases aus saurem chromsaurem Kali.

In Bd. XXVII. S. 318 dies. Journ. ist eine Methode von Balmain mitgetheilt worden, Sauerstoffgas aus saurem chromsaurem Kali mittelst Schwefelsäure darzustellen, welche sich durch Wohlfeilheit und Einfachheit vor den übrigen auszeichnen soll. Ich habe diesen Versuch durch Hrn. Jordan in meinem Laboratorio wiederholen lassen, wobei sich die Zweckmässigkeit des Verfahrens bewährte. Zu beachten ist, dass die Retorte ziemlich geräumig sein muss, um das Uebersteigen der Masse zu verhüten. Die Erhitzung braucht namentlich anfangs nur gelinde zu sein und selbst zu Ende der Operation nicht beträchtlich gesteigert zu werden. Die Entwickelung ist so gleichmässig und kann durch Verminderung und Vermehrung der Heizung so regulirt werden, dass man sie besonders benutzen wird, wo es auf einen lange anhaltenden constanten Strom ankommt und man aus diesem Grunde nicht gut das chlorsaure Kali in Anwendung bringen kann.

Die Zerlegung geht so vor sich, dass zuerst die Hälfte der Chromsäure ausgeschieden wird, in rothen Krystallen in der Flüssigkeit umherschwimmt, während das nun entstandene neutrale chromsaure Kali unverändert bleibt. Bei stärkerer Erhitzung zerlegt die Schwefelsäure die Chromsäure zu Sauerstoff und Chromoxyd, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt.

$$\left.\begin{array}{rl} 2CrO_3 &= 1304 \\ KO &= 590 \end{array}\right\} 1894\ \ddot{2Cr}\,\dot{K}$$

$$\left.\begin{array}{rl} 4SO_3 &= 2004 \\ 4aq. &= 450 \end{array}\right\} 2454\ \ddot{S}\,\dot{H}.$$

Diese geben:

$$\left.\begin{array}{rl} Cr_2O_3 &= 1004 \\ 3SO_3 &= 1503 \\ KO &= 590 \\ SO &= 501 \end{array}\right\} 3598\ Cr_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3$$

$$\begin{array}{rll} 4\dot{H}O &= 450 & 450\,aq. \\ 3O &= 300 & 300\,O. \end{array}$$

Es werden also aus 4348 Th. des Gemisches und 1894 Th. des chromsauren Kali's 300 Th. Sauerstoffgas entwickelt, oder aus 100 Th. des Salzes 15,82 Th. Sauerstoff. Der Versuch stimmte damit völlig überein.

25 Gr. saures chromsaures Kali, mit 33,5 Gr. Schwefelsäure erhitzt, gaben bei 750 Mm. B. und 12° C. 2942 Cb. C. feuchtes Sauerstoffgas. Diese, auf 760 Mm. und 0° C. reducirt, geben 2864 Cb. C. O oder 3,96 Gr. Sauerstoff, was mit der Berechnung ganz genau übereinstimmt; darnach sollten erhalten sein 3,9575 Gr. Das Sauerstoffgas erwies sich als völlig frei von fremden Beimischungen.

Wenn diese völlige Uebereinstimmung auch zufällig ist, so zeigt sie doch, wie sehr die angewandte Berechnung mit der Wahrheit übereinstimmt. Ein in grösserem Maassstabe angestellter Versuch lieferte dasselbe Resultat.

Auch in ökonomischer Beziehung ist diese Methode von grossem Vortheil vor der Darstellung aus chlorsaurem Kali. In Berlin kostet im Detailhandel das Pfd. chlorsaures Kali 1 Thlr. 15 Sgr., das Pfd. saures chromsaures Kali 12 Sgr. und das Pfd. englische Schwefelsäure 2 Sgr. Wenn man die Feuerungskosten in beiden Fällen gleichrechnet, so kosten 500 Gr. Sauerstoff aus chlorsaurem Kali daher ungefähr 4 Thlr., aus saurem chromsaurem Kali hingegen nur 3 Thlr. Dazu kommt, dass der Rückstand im letztern Falle noch in dem Laboratorio benutzt werden kann, während das Chlorkalium nur selten Anwendung findet. Diese neue Bereitungsmethode scheint mir daher Berücksichtigung zu verdienen, namentlich wo Sauerstoff in grossen Quantitäten verbraucht wird. R. F. Md.

XXIII.

Ueber die Einwirkung des galvanischen Stromes auf den in der Kette vorhandenen rein chemischen Process.

Von

POGGENDORFF.

(Mittheilungen der Berl. Acad.)

Obwohl der Gegenstand dieser Mittheilung ziemlich allgemeiner Natur ist, so behandelte der Verf. doch jetzt nur einen speciellen Fall, nämlich die Frage, ob die Wasserstoffentwickelung, welche am Zink, bei Eintauchung in verdünnte Säure, z. B. Schwefelsäure, durch rein chemische Action erfolgt, eine Abänderung erleide, wenn man dieses Zink in derselben Säure mit einem negativen Metalle zur Kette verbindet. Die Angaben hierüber sind verschieden. Nach einer ältern Beobachtung von Wollaston findet bei Schliessung der Kette wirklich eine Abnahme jener Wasserstoffentwickelung statt, und, wie es scheint, hat diese Beobachtung zu der Faraday'schen Lehre von der Verwandlung der sogenannten localen Action in circulirende Anlass gegeben. Dagegen hat Pfaff in neuerer Zeit einen Versuch veröffentlicht, dem zufolge jene Gasentwickelung nicht verringert wird, weshalb er denn auch den Schluss zieht, dass der galvanische und der rein chemische Process in der Kette ohne Störung durcheinandergehen.

Dieser Widerspruch und das Interesse, welches die Erledigung desselben für die Theorie des Galvanismus besitzt, veranlassten den Verf., eine Reihe früherer Versuche wieder aufzunehmen, die ihm nur zweifelhafte Resultate gegeben hatten. Anfänglich konnte er auch jetzt zu keiner Entscheidung gelangen, bis er die Bedingung auffand, von welcher der Erfolg des Versuches abhängt.

Diese Bedingung liegt darin, die Intensität beider Actionen in das richtige Verhältniss zu setzen. Die rein chemische Action, welche die Wasserstoffentwickelung am Zink hervorruft, hängt von der Concentration und der Temperatur der Säure ab, ist aber ihrer Intensität nach unabhängig von der Grösse der in die Säure getauchten Fläche des Metalles. An den einzel-

nen Puncten einer Zinkfläche ist die Intensität dieser Action gleich, die Fläche mag klein oder gross genommen sein.

Anders verhält es sich mit der galvanisch-chemischen Wirkung. Die Intensität dieser (d. h. die eigentliche Intensität, die Intensität an den einzelnen Puncten einer Metallfläche) wird wesentlich von der Grösse der Metallfläche bedingt. Sie wächst im Allgemeinen, sowie man die Metallfläche, an welcher sie ausgeübt wird, verkleinert. Diess gilt zunächst von den Polflächen einer Säule, besonders einer vielplattigen, da mit der Verkleinerung dieser Flächen die Gesammt-Intensität des Stromes (die Intensität eines ganzen Querschnittes seiner Bahn) keine oder eine höchst geringe Schwächung erleidet. Es gilt aber auch von der einfachen Kette. Zwar nimmt bei dieser die Gesammt-Intensität des Stromes ab, sowie man beide Platten derselben weiter aus der Säure zieht, aber die Intensität an den einzelnen Puncten des noch eingetauchten Theils der Platten wächst, sobald nur der Schliessdraht der Kette einen Widerstand von etwas beträchtlicher Grösse darbietet. Sie wächst sogar noch, selbst im Falle dieser Widerstand so gut wie Null ist, sobald man sich darauf beschränkt, blos eine der Platten durch Herausziehen zu verkleinern, wiewohl alsdann das Wachsen nur an der verkleinerten Platte stattfindet.

Diesen von der Theorie des Galvanismus an die Hand gegebenen Betrachtungen folgend, ist es dem Verf. geglückt, den Widerspruch zwischen Wollaston und Pfaff vollständig zu heben und, ganz nach Willkühr, bald das von diesem, bald das von jenem Physiker beobachtete Resultat hervorzubringen. Indem er einen Zinkdraht mit einer Platinplatte von mehreren Quadratzollen Fläche in verdünnter Schwefelsäure combinirte, hatte er den Erfolg des Versuches ganz in seiner Gewalt. Tauchte er den Draht tief ein (oder nahm er statt dessen einen Zinkstreifen), so entwickelte derselbe reichlich Wasserstoffgas; sowie er ihn aber weiter herauszog, nahm diese Gasentwikkelung nicht nur ab, wie Wollaston beobachtete, sondern *hörte zuletzt vollständig auf.* Die Auflösung des Zinks, so wie die Wasserstoffentwickelung am Platin, war dadurch natürlich nicht aufgehoben.

Der Verf. schreitet nun zur Erklärung dieser Thatsache. Einige Chemiker, z. B. L. Gmelin, scheinen der Meinung zu

sein, dass der durch die Säure am Zink entwickelte Wasserstoff durch Wirkung des Stromes zum negativen Metall geführt werde, und eine gleiche Vorstellung scheint der Faraday'schen Lehre von der *Verwandlung* der localen Action in circulirende zum Grunde zu liegen. Der Verf. zeigt indessen, dass diese Ansicht aller thatsächlichen Stütze entbehre, niemals in der Kette eine solche Umwandlung der rein chemischen Action in galvanische stattfinde, dass vielmehr das Verschwinden des Wasserstoffes am Zink ganz einfach aus einer Reaction der letztern Wirkung auf die erstere hervorgehe.

Durch den Strom wird Sauerstoff zum Zink geführt, und wenn das Zink schon von einer Säure gelöst wird, so sind diesem Sauerstoffe 2 oxydirbare Körper dargeboten: Zink und Wasserstoff. Mit welchem derselbe sich verbinde, hängt von der Intensität (der eigentlichen) des Stromes ab. Ist diese Intensität gering, so verbindet er sich vorzugsweise oder ausschliesslich mit dem Zink; ist sie gross, so wirft er sich auch auf den Wasserstoff und wandelt diesen unmittelbar nach seiner Entwickelung wieder in Wasser um.

Man kann auch sagen, der Sauerstoff werde immer dem Zink zugeführt, und wenn diese Zuführung sehr intensiv sei, werde das Zink verhindert, sich direct in der Säure zu lösen. In diesem Falle würde also, wenn kein Wasserstoff am Zink erscheint, auch keine Entwickelung desselben stattgefunden haben.

Welche dieser Ansichten den Vorzug verdiene, hat der Verf. bisher noch nicht ermitteln gekonnt, da nach beiden die am negativen Metalle galvanisch entwickelte Wasserstoffmenge ein genaues Aequivalent des gelösten Zinks ist. Er glaubt indessen, der zweiten, trotz ihrer Ungewöhnlichkeit, eine grössere Wahrscheinlichkeit beilegen zu müssen, da er gefunden, dass das Zink mit dem Verschwinden des Wasserstoffes an ihm eine merkwürdige Veränderung erleidet. Es bekommt nämlich eine weisse, eigenthümlich glänzende Oberfläche, so dass man versucht sein möchte, es für amalgamirt zu halten. Zugleich ist es schwerer löslich in der Säure als zuvor, denn nachdem man es von dem negativen Metall abgetrennt hat, widersteht es dem Angriffe der Säure eine geraume Zeit. Wenn es aber schon für sich der Säure zu widerstehen vermag, ist zu glau-

ben, dass es dazu um so mehr im Stande sei, während es noch ein Glied der Kette ausmacht.

Wie man sich übrigens auch die Wirkung des Sauerstoffes denken möge, so ist doch gewiss, dass das Verschwinden des Wasserstoffes am Zink in nichts Anderem seinen Grund hat, als in einer Reaction des galvanisch-chemischen Processes auf den rein chemischen.

Aehnliche Reactionen können in der galvanischen Kette auch am negativen Metalle stattfinden, wenn dieses einem rein chemischen Oxydationsprocesse ausgesetzt ist. Die dadurch hervorgerufenen Erscheinungen sind sogar bekannter als die eben besprochene, dennoch aber bisher nicht richtig aufgefasst worden. Diess gilt namentlich von *der Beschützung des Kupfers im Meerwasser durch Combination mit Zink, Zinn oder Eisen.* Hr. Davy erklärt diese Beschützung, indem er sagt, das Kupfer werde durch die Combination mit einem positiven Metalle negativer als es für sich sei, gleichsam ein edleres Metall. Der Verf. zeigt indessen, dass diese Erklärung nicht haltbar sei (schon deshalb, weil das Kupfer durch eine solche Combination wirklich nicht an Negativität gewinnt, sondern verliert) und gegen die vertauscht werden müsse, welche aus dem oben aufgestellten Satze von der Reaction des galvanisch-chemischen Processes auf den rein chemischen so ungezwungen und mit allen Thatsachen übereinstimmend hervorgeht.

XXIV.

Bericht über die Entwickelung der Galvanoplastik.

Von

M. H. JACOBI.

(Bullet. de St. Pétersb. T. I. No. 5.)

In der Sitzung vom 5. Oct. 1838 hatte der Hr. beständige Secretair die Güte, mein erstes, vollkommen wohlgelungenes galvano-plastisches Product, eine gravirte Kupferplatte, die sich noch jetzt im Besitze Sr. Excellenz des Hrn. Ministers der Volksaufklärung befindet, der Academie zu präsentiren. Ob-

wohl die Bedeutung, welche diese Anwendung der galvanischen Kräfte für gewisse Zwecke haben könne, nicht verkannt wurde, so hatte doch Niemand eine Ahnung von der rapiden Entwickelung, welche dieser Gegenstand nehmen würde; eine Entwickelung, welche, über alle engeren Grenzen hinaus, schon jetzt in den höchsten Aufgaben der statuarischen Plastik ihre Befriedigung sucht. Seit meinem Eintritte in die Academie hatte ich die Ehre, ihr von Zeit zu Zeit die Beweise dieser Entwickelung vorzulegen, welche theils von Männern herrührten, welche diesem Gegenstande einen bei blossen Liebhabern ungewöhnlichen Ernst widmeten, theils von solchen, welche die Galvanoplastik bereits zum Gegenstande des Gewerbes gemacht hatten.

Heute nun, nach kaum 4 Jahren, schätze ich mich glücklich, einen Auftrag Sr. kaiserl. Hoheit des Hrn. Herzogs von Leuchtenberg ausführen zu können und der Academie mehrere Gegenstände zu präsentiren, welche sich theils durch die Sauberkeit ihrer Ausführung, theils durch die Complicirtheit ihrer Formen, theils durch ihre bedeutenden Dimensionen vor allem auszeichnen, was, meines Wissens, hier oder in anderen Ländern in der Galvanoplastik geleistet worden ist. Diese Gegenstände sind hervorgegangen aus dem Laboratorio, das Sr. k. H. zu Höchstihrem Gebrauche errichtet haben und wo Sie mit eigenthümlicher Beharrlichkeit und wissenschaftlichem Sinne theils die besonderen Umstände erforschen, welche den so differenten Aggregatzustand der auf galvanischem Wege reducirten Metalle bedingen, theils wo Sie Sich durch eigene Versuche *au courant* dessen halten, was in diesem Zweige in anderen Ländern geschieht, oder wo Sie diese oder jene vorgeschlagene Methode oder Anwendung einer strengen Prüfung unterwerfen. Bedurfte auch die Lösung dieser Aufgabe, die Sr. k. Hoh. Sich gestellt hatten, zum Theil nur eines einfachern Materials, so muss es um so höher anerkannt werden, dass Sie hiermit zugleich nicht nur den technischen, sondern auch den ästhetischen Gesichtspunct verknüpften, um so diese beiden wichtigen Richtungen der Galvanoplastik auf entschiedene Weise zu fördern.

Die Gegenstände, welche ich nun im Namen Sr. k. H. der Academie zu präsentiren habe, sind:

1) Ein mit äusserst reichen Sculptur-Ornamenten nach antiken Motiven verzierter Tisch, dessen Platte ein rundes Schild bildet, in dessen Mitte sich ein Medusenhaupt befindet. Der Durchmesser der Platte beträgt 2′ 6″ und dessen Höhe 2′ 10″. Er ruht auf 3 Füssen, die durch geflügelte Sphinxe gebildet werden, und hat einen mit Arabesken verzierten Stamm. Er ist ganz und gar ohne weitere Ausfüllung von galvanischem Kupfer und sein Gewicht beträgt ungefähr 2 Pud.

2) Eine 11½ Zoll hohe, später bronzirte Statuette eines nach einem pompejanischen Modell geformten muscheltragenden Knaben.

3) Zwei Exemplare der galvanisch copirten berühmten Statuette Napoleons zu Pferde von Marochetti, 19″ hoch, auf einer Basis von 11 Zoll Länge und 6″ Breite. Die eine dieser Statuetten ist sauber bronzirt, die andere ganz unangerührt, wie sie die galvano-plastische Operation gegeben hat.

4) Mehrere kleinere Gegenstände, worunter ein kaiserl. Doppeladler und die später vergoldete Büste des Hochsel. Vaters Sr. k. Hoheit.

Die beiden Methoden, die volta'schen Bedingungen der Galvanoplastik zu erfüllen, wie ich sie in meinem Werke auseinandergesetzt habe, haben bereits einen den Galvanoplastikern verständlichen technischen Ausdruck erhalten, so dass Jedermann weiss, was es sagen will, wenn mit dem Becher oder mit der Anode gearbeitet wird. Es hat sich bis jetzt noch kein entschiedener Vorzug der einen oder der andern Methode herausgestellt, der zu einer ausschliesslichen Anwendung derselben berechtigte. Man thut wohl, sich ganz nach den Umständen, der Bequemlichkeit und den sonstigen Bedingungen der Formen zu richten, wie denn auch die beiden ersten der vorliegenden Gegenstände theils auf eine, theils auf die andere Weise gebildet worden sind.

Ein anderer, viel wesentlicherer Unterschied in der Ausführung galvano-plastischer Gegenstände besteht aber in Folgendem. Bald nach Erfindung der Galvanoplastik fing man an, theils von Gips oder anderem Material geformte, durch Tränken in Wachs oder Stearin dem Wasser undurchdringlich gemachte und durch Einreiben mit Graphit gehörig vorbereitete, theils aus Blei oder anderen zweckmässigen Legirungen ge-

gegossene Gegenstände mit einer dünnern oder dickern Schicht Kupfer zu überziehen, um ihnen so das Ansehen wirklicher Bronzen zu geben. Diese Ueberzüge erschienen, besonders wenn sie eine grössere Stärke erlangen sollten, krystallinisch und rauh, und besonders waren es namentlich die prominirenden Theile, an welchen sich mehr oder weniger grosse warzenförmige Vegetationen von Kupfer ansetzten. Diese Gegenstände mussten nun, um ihnen einiges Ansehen zu geben, nachgearbeitet oder über und über ciselirt werden, was beträchtliche Kosten verursachte und selten ohne Verunstaltungen geschah, wie denn überhaupt durch diesen Kupferüberzug die künstlerische Form mehr oder weniger beeinträchtigt werden musste. Dieses Verfahren, das ich anfänglich als etwas den wahren Werth der Galvanoplastik Verkennendes betrachtete, indem ich denselben eben in der strengen und absoluten Wiedergebung des Originals setzte, dieses Verfahren hat sich seitdem durch vielfache Bemühungen zu einer unerwarteten Vollkommenheit ausgebildet und bereits eine gewisse technische Wichtigkeit erhalten. Wird nämlich mit der gehörigen Reinlichkeit und Sauberkeit verfahren, giebt man der Kupfervitriollösung den angemessenen Verdünnungsgrad, ordnet man die Anode auf eine der Form des Gegenstandes entsprechende Weise an, regulirt man endlich den Strom so, dass er nie eine gewisse Stärke überschreitet und der Process zu sehr beschleunigt wird, so findet man, dass sich das Kupfer vollkommen glatt und mit höchster Gleichförmigkeit ansetzt, ja, dass es eine namhafte Dicke erlangen kann, ohne eine auch dem schärfsten Auge sichtbare Verunstaltung der Form herbeizuführen oder die feinsten Lineamente und Ciselirungen zu verhüllen. Ich gestehe, dass ich von dieser Erscheinung überrascht war, die man vorherzusehen kaum im Stande gewesen wäre. Die beiden Statuetten Napoleons, die Sie hier vor sich sehen, sind auf diese Weise angefertigt, und zwar, wie es auch bei Bronzeguss der Fall gewesen wäre, aus einigen zusammengeschraubten Stücken. Der hohle Kern besteht aus einer Legirung von Blei, Zinn und Antimon, auf welche sich das Kupfer am schönsten absetzt. Die eine Statuette ist, wie schon erwähnt, ganz in dem Zustande, wie sie aus der Flüssigkeit kommt, gelassen worden, damit man sich überzeugen könne, dass nirgends ein Nacharbeiten stattgefunden

hat. Der Adler und die kleine Büste sind ebenfalls nur überzogen worden, man hat aber später das Metall herausgeschmolzen, um zu zeigen, wie der Ueberzug eine so namhafte Stärke besitzt, um eines Kerns entbehren zu können. Bei vielen architektonischen Constructionen, bei Plafonds u. s. w. ist die Leichtigkeit und dabei doch Solidität der Ornamente eine Bedingung von grosser Wichtigkeit, die, wie Sie sehen, auf diese Weise leicht erfüllt werden kann.

Obgleich indessen dieses Verfahren so schöne Productionen geliefert hat, ja sogar von commercieller Bedeutung geworden ist, indem derartige Gegenstände bereits in den Magazinen als Handelsartikel verbreitet sind, so steht es doch dem viel schwierigern, aber kunstgerechtern, die reine Form des Gegenstandes reproducirenden Verfahren bedeutend nach, wodurch die Gegenstände in passenden Hohlformen reducirt werden, woraus sie bei zweckmässiger Behandlung so hervorgehen, dass nur die schwachen Nähte überciselirt werden dürfen. Hier kann man den Gegenstand bis zu jeder beliebigen, den anderweitigen Bedingungen der Festigkeit und Dauerhaftigkeit entsprechenden Dicke anwachsen lassen, oder, wenn man es für zweckmässig hält, den in den Formen gebildeten Hohlkörper mit irgend einem andern Material ausfüllen. So erhält man einen Gegenstand von solidem Kupfer, welcher den wirklichen Bronzen zur Seite gesetzt werden kann und welcher die von den Metallgiessern so beneideten und erstrebten Vorzüge besitzt, eine grosse Oekonomie an Metall möglich zu machen und die Arbeit des Ciseleurs gänzlich entbehren zu können. Auf diese Weise ist nun der vor Ihnen stehende Tisch mit allen kleinsten Details im Laboratorio Sr. k. Hoh. theils in Gips-, theils in Metallformen angefertigt worden. Sr. k. Hoh. haben ihn mit seiner natürlichen Farbe und ganz so gelassen, wie er aus den Formen hervorgegangen ist, um Sie zu überzeugen und es Ihrer Prüfung zu unterlegen, dass hirgends der Meissel des Ciseleurs als Nachhülfe erforderlich war. Hätte man dieses Kunstwerk aus Bronze durch Metallguss produciren wollen, so hätte der Meissel des Ciseleurs eine mühevolle, beinahe unüberwindliche Arbeit gehabt. Der oben angeführte Mundschenkträger ist auf eben diese Weise, und zwar in einer Blechform reducirt und aus 2 Hälften sauber zusammengesetzt wor-

den. Um die Löthstelle zu verdecken, ist das Ganze später noch einmal in Kupfervitriol getaucht und auf ganz kurze Zeit dem galvanischen Processe unterworfen worden. Mehrere zufällige Umstände haben es mir nicht gestatten wollen, der gnädigen Aufforderung Sr. k. Hoh. zu folgen, um von der Arbeit selbst, der Construction der Formen, die zu dem Tische gebraucht wurden, der Anordnung der Apparate u. s. w. Einsicht zu nehmen, aber ich weiss, dass diese Arbeit eine sehr mühevolle, zeitraubende, Scharfsinn und Geduld in gleichem Maasse in Anspruch nehmende, aber auch äusserst belehrende und maassgebende gewesen ist, denn es lässt sich wohl denken, dass nicht Alles gleich auf den ersten Wurf gelang und dass manche Verbesserungen durch einen verfehlten Erfolg im Laufe der Arbeit herbeigeführt wurden.

S. k. Hoh. hat mich beauftragt, es der Academie gegenüber ehrenvoll zu erwähnen, wie Sie bei dieser ausgedehnten Arbeit sich der eifrigen Beihülfe des Hrn. Friedrich Hurter, eines Schweizers von Geburt, der sich vor einigen Jahren hier niedergelassen hat, zu erfreuen gehabt haben. Es ist mir um so angenehmer, diese Pflicht zu erfüllen, da ich mich selbst zu überzeugen vielfach Gelegenheit hatte, wie Hr. Hurter mit der vollkommensten Kenntniss aller Bedingungen der galvano-plastischen Operationen zugleich eine ausgezeichnete manuelle Geschicklichkeit besitzt, die ihn in den Stand setzt, ganz Vorzügliches in diesem Fache zu leisten. Ich lege Ihnen die Beweise hiervon in einer Statuette vor, die nach der ersten der oben erwähnten Methoden angefertigt ist und an Sauberkeit der Ausführung durchaus nichts zu wünschen übrig lässt. Ich will es noch erwähnen, dass Hr. Hurter die künstlichen Bronzen, die früher in Paris allein so vortrefflich angefertigt wurden, ebenfalls in nicht minder vorzüglicher Schönheit hervorzubringen versteht. Es wird ihm dadurch der Vortheil gewährt, den galvano-plastischen Gegenständen zugleich eine schöne, gesuchte und entsprechende Farbe geben zu können.

Musste es nun eine grosse Befriedigung gewähren, der Academie diese schönen Productionen vorlegen und die Ueberzeugung ertheilen zu können, wie die Galvanoplastik sich des huldreichen Schutzes eines hohen Mitgliedes unseres erhabenen Kaiserhauses zu erfreuen hat, so kann mir nicht minderer

Befriedigung ein Institut betrachtet werden, von welchem die öffentlichen Blätter bereits Kunde gegeben, worüber der Academie zu berichten ich aber jetzt die Gelegenheit wahrnehme. Es giebt wohl kaum eine gelehrte Corporation, die mehr als unsere Academie wahrzunehmen Veranlassung hat, wie Sr. Erlaucht der Hr. Minister der Finanzen, Graf Cancrin, sich keine Gelegenheit entgehen lässt, wo es sich darum handelt, der Entwickelung der Wissenschaften thatkräftigen Beistand und Unterstützung zu gewähren, sei es nun, dass die Richtung dieser Entwickelung rein wissenschaftlicher Natur, oder dass es eine solche sei, die in näherer oder entfernterer Beziehung zum praktischen Leben oder zur Befriedigung industrieller Bedürfnisse steht. So hat denn auch Sr. Erlaucht gleich vom Beginn an der Galvanoplastik seine Fürsorge angedeihen lassen und, durchdrungen von dem Grundsatze jenes englischen Staatsmannes, dass Kenntniss die *Macht* eines Volkes ausmacht, befohlen, dass bei der Verbreitung nützlicher Kenntnisse im Handwerkerstande auch diese neue Technik die ihr gebührende Stelle einnehme. Das Local der ganz in unserer Nähe befindlichen öffentlichen Zeichnenschule, die unter der Direction des Hrn. wirkl. Staatsrathes Reissig zum grossen Nutzen des Handwerkerstandes seit einigen Jahren besteht, ist hierzu ausersehen worden, um mit dieser Anstalt zugleich eine galvano-plastische Abtheilung zu verbinden. Hier wird der Unterricht auf rein praktische Weise ertheilt. Apparate der verschiedensten Art und in grosser Zweckmässigkeit sind aufgestellt, um das Verfahren in seiner ganzen Ausdehnung kennen zu lernen, alle Bequemlichkeiten und Anlagen sind geboten, welche diese Technik erfordert, und endlich ist Gelegenheit gegeben, die schönsten Modelle nachzubilden und sie in Kupfer zu reproduciren. Jedermann legt hier selbst Hand an's Werk, und nur wenn die angemessene Uebung in den vorbereitenden Arbeiten erlangt ist, wird zu den weiteren Operationen geschritten. In der That ist hier mit vieler Umsicht Alles vereinigt, was den Bedürfnissen angemessen ist, die der Hr. Director der Anstalt durch langjährige Erfahrung in dieser Sphäre hat kennen lernen. Hr. Ferdinand Werner, dessen schöne galvano-plastische Productionen sich schon früher den Beifall der Academie erworben haben, hat freiwillig, mit Rücksicht auf den gemeinnützi-

gen Zweck der Anstalt, die Leitung des Unterrichts übernommen und wird darin von Hrn. Hasenberger unterstützt, dem die Academie einen Aufmunterungspreis zuzuerkennen früher Gelegenheit hatte. Der Hr. Director der Anstalt hat mir gestattet, meine Herren Collegen, die sich für diesen Gegenstand interessiren, zum Besuche der Anstalt aufzufordern, und ich thue diess gern, weil in der That die rege und besonnene Thätigkeit, die dort herrscht, überrascht und erfreut.

XXV.

Bericht über die galvanische Vergoldung.

Von

M. H. JACOBI.

(Bullet. de St. Petersb. T. I. No. 5.)

Die Academie wird sich erinnern, dass wir, mein College Hr. Lenz und ich, in der Sitzung vom 12. Aug. Seitens des Hrn. Briant, hiesigen Zahnarztes, mehrere zum Theil grössere Gegenstände präsentirt hatten, die auf galvanischem Wege vergoldet worden waren. Wir Alle haben die Gleichförmigkeit und Schönheit dieser Vergoldung, so wie die Reinheit und Wärme der Farbe und des Tones bewundert, und Niemand hat Anstand genommen, diese galvanische Vergoldung den schönsten Bronzen zur Seite zu setzen, die man auf dem bisherigen Wege der Feuervergoldung durch Quecksilber zu erlangen im Stande war.

Lässt man die Versuche des Hrn. de la Rive, die, weil sie keine richtige wissenschaftliche Grundlage, so auch keinen praktischen Erfolg hatten, bei Seite, so datirt die Kunst, metallische Oberflächen mit einer dünnen Schicht eines andern Metalles, als Kupfer, auf galvanischem Wege zu überziehen, nur seit sehr Kurzem her. Aber nichtsdestoweniger hat diese wichtige und interessante Anwendung der Galvanoplastik, die wir Hrn. Elkington verdanken, schon ein grosses Gebiet in den technischen Künsten und Gewerben eingenommen.

Elkington's Verdienst besteht hauptsächlich in der Anwendung der Cyanverbindungen und anderer Doppelsalze, welche

auf chemischem Wege durch die elektro-positiveren Metalle nicht zersetzt werden. Diese Verbindungen waren zwar bis jetzt den Chemikern nicht unbekannt, aber ohne bedeutende technische Anwendung geblieben. In den Lehrbüchern der Chemie wird es gewöhnlich als ein charakteristisches Kennzeichen aufgeführt, dass die negativen Metalle aus allen ihren Auflösungen durch die positiveren Metalle gefällt werden, so dass diese letzteren gewissermaassen als Reagentien für jene betrachtet werden. Man wird daher künftig viele Cyanverbindungen und andere Doppelsalze als eine Ausnahme von der allgemeinen Regel aufzuführen haben.

Es ist ein Hauptprincip bei der Galvanoplastik, dass das Metall, welches zur Kathode dient, durch die Auflösung des zu reducirenden Metalles nicht auf chemische Weise angegriffen werde, und dass eine Zersetzung nur unter Einwirkung des galvanischen Stromes auf elektrolytische Weise stattfinden dürfe. Es bieten sich daher zwei Wege dar, welche man bei seinen Untersuchungen einzuschlagen hätte, um zum Ziele zu gelangen. Der erste besteht darin, dass man versucht, die positiveren Metalle in einen elektro-negativern Zustand zu versetzen, als der ihnen sonst eigen ist. Ein Beispiel davon bietet uns das passive Eisen dar, welches weder das Silber- noch das Kupfernitrat zu zersetzen im Stande ist. Ich selbst habe mich bei meinen elektro-metallurgischen Untersuchungen des Eisens statt des Platins bedient, um das Silbernitrat elektrolytisch zu zersetzen. Das Silber reducirte sich an der Oberfläche des Eisens im schönsten krystallinischen Zustande. Es ist mir nicht minder gelungen, Stahl, der vorher nach der Methode des Hrn. Prof. Schönbein passivirt worden war, mit einer vollkommen cohärenten Schicht Kupfer von ansehnlicher Dicke zu überziehen. Ein anderer Weg besteht darin, dass man, gewissermaassen im Gegensatze der bestehenden Ansicht, solche metallische Auflösungen zu bereiten sucht, welche den positiveren Metallen widerstehen. Diesen Weg hat Hr. Elkington eingeschlagen und ist auf ihm zu seinen schönen Resultaten gelangt. Das Verfahren des Hrn. de la Rive kann gewissermaassen als ein gemischtes betrachtet werden, aus dem Grunde, weil das Kupfer und Silber sich schon unabhängig von der galvanischen Action mit einer mehr oder minder festen Schicht

Gold bedeckt, ganz wie es bei der ältern Elkington'schen Vergoldung auf nassem Wege der Fall ist, vor welcher das Verfahren von de la Rive keinen Vorzug hat.

Da es gewissermaassen zu meinem Berufe gehört, die Entwickelung, welche die Galvanoplastik nach verschiedenen Richtungen nimmt, zu verfolgen, so habe ich keinen Anstand genommen, mehrere der in dem bekannten Berichte des Hrn. Dumas aufgeführten Vergoldungsmethoden zu wiederholen. Da der Erfolg mir nichts besonderes Neues darbot, so habe ich der Academie auch nur beiläufig davon Rechenschaft gegeben. Indessen fand ich, dass die Gegenstände, welche ich selbst vergoldet hatte, oder welche mir von anderen Liebhabern, welche sich mit diesem Gegenstande eifrig beschäftigt hatten, vorgezeigt worden waren, oder welche ein Commissionär des Hrn. Ruolz aus Paris hierher gebracht hatte, um dieses Verfahren hier einzuführen, dass alle diese Gegenstände denen bedeutend nachstanden, welche ich Seitens des Hrn. Briant der Academie präsentirt hatte. Auf meine Anfrage, ob sein Verfahren ein eigenthümliches sei und worin es bestände, hat Hr. Briant mit grosser Bereitwilligkeit mir nicht nur eine Beschreibung seines Verfahrens gegeben, sondern auch, zur Beseitigung einiger Zweifel, die ich geäussert hatte, die Versuche in meiner Gegenwart angestellt.

Hrn. Briant's Verfahren besteht nun darin, dass er nicht das trockne Goldchlorid, sondern Goldoxyd in Kaliumeisencyanür auflöst und diesem letztern noch einen Zusatz von Aetzkali giebt, und 2) dass er zur Zersetzung nicht eine vielplattige Batterie, sondern nur ein einfaches Daniell'sches Plattenpaar, also nur einen äusserst schwachen Strom zur Zersetzung anwendet. Für diejenigen, welche sich für den Gegenstand interessiren, wird es angenehm sein, das genaue Detail von Hrn. Briant's Vorschriften zu erfahren, damit sie selbst der Mühe überhoben werden, vielfach hin und her zu probiren, um das richtige Verhältniss zu treffen.

1) 8 Solotnik Gold werden auf die gewöhnliche Weise in Königswasser aufgelöst und durch Abdampfen in möglichst säurefreies trocknes Goldchlorid verwandelt. Dieses löst man in 10 Pfd. heissem Wasser auf und setzt ½ Pfd. sorgfältig geglühte Magnesia, wie sie im Handel vorkommt, hinzu; lässt man die-

ses Gemenge bei schwacher Hitze digeriren, so wird das Goldoxyd in Verbindung mit der Magnesia gefällt.

2) Der so erhaltene Niederschlag wird filtrirt, oder, nach Umständen, decantirt, und mit Wasser wohl ausgewaschen. Hierauf wird die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure (¾ Pfd. Salpetersäure und 10 Pfd. Wasser) eine Zeit lang digerirt, um die Magnesia auszuziehen. Der Niederschlag enthält nun reines Goldoxydhydrat, das auf ein Filter genommen und so lange sorgfältig gewaschen wird, bis das Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird.

3) Man bereitet sich eine Auflösung von 1 Pfd. Eisenkaliumcyanür (Blutlaugensalz) und 24 Solotnik Aetzkali in 10 Pfd. Wasser, setzt das erhaltene Goldoxyd mitsammt seinem Filter hinzu und lässt das Ganze ungefähr 20 Minuten lang kochen. Das Goldoxyd wird hierdurch aufgelöst, und es fällt ein Theil des Eisenoxyds zu Boden; die hellgoldgelbe Flüssigkeit, die man erkalten lässt und filtrirt, um das Eisenoxyd, welches nur noch sehr wenig goldhaltig ist, auf dem Filter zu erhalten, ist nun zum Gebrauche fertig.

4) Die bei der Bereitung des Goldoxyds erhaltenen Waschwasser enthalten noch ein wenig Gold aufgelöst, das man auf die gewöhnliche Weise durch Eisenvitriol niederschlagen kann.

5) Die zu vergoldenden Gegenstände müssen sorgfältig gereinigt und mit dem Zink des einfachen Plattenpaares verbunden werden. Mit dem Kupferpole wird ein Platinblech verbunden, das in die Flüssigkeit gehängt wird und zur Anode dient.

Hr. Briant arbeitet sowohl mit Unterstützung der Wärme als auch bei gewöhnlicher Temperatur. In ersterem Falle geht die Operation rascher, aber mit geringerer Sicherheit des Erfolges vor sich. Die langsamere Operation ist bei der Fabrication im Grossen vortheilhafter, weil man dem Gegenstande, während er arbeitet, keine Aufmerksamkeit zu widmen braucht, sondern sich indessen mit anderen Gegenständen beschäftigen kann. Die Quantität des präcipitirten Goldes mag vorläufig als der Zeit der Operation proportional angenommen werden. Einen schwachen Goldanflug, welcher den Gegenständen schon das Aussehen der Vergoldung giebt, erhält man schon in kurzer Zeit. Zu einer dauerhaften, der Feuervergoldung ähnlichen galvanischen Vergoldung bedarf es aber mehrerer Stun-

den. Wenn die Flüssigkeit erschöpft ist, so hat man nur wieder frisches Goldoxyd darin aufzulösen. Man wird dann finden, dass sich von Neuem wieder ein Antheil Eisenoxyd niederschlägt, so dass nach Hrn. Briant's Meinung die länger gebrauchte Flüssigkeit immer besser wird.

Die nach der Methode des Hrn. Briant galvanisch vergoldeten Gegenstände bedürfen keiner weitern Nacharbeitung. Man kann sie indessen, wenn man will, mit einer Bürste und heissem Wasser und Seife auf die gewöhnliche Weise reinigen, wonach der Glanz und die Farbe durchaus nichts zu wünschen übrig lassen.

Eine gute galvanische Vergoldung verträgt vollkommen den Polirstahl, alle Operationen, welche bei der Feuervergoldung üblich sind, um das Matt oder die Farbe des Muschelgoldes, *or moulu*, oder eine andere röthliche Färbung hervorzubringen. Den bronzenen Gegenständen das so beliebte Matt zu geben, gehört bekanntlich zu den schwierigsten Aufgaben dieser Fabrication. Obgleich die Methoden und die Manipulationen des ganzen Verfahrens vollkommen bekannt sind, so sind es bis jetzt doch nur die Pariser Arbeiter, welche es in der grössten Schönheit hervorzubringen vermögen. Auch findet man für diesen Gegenstand besonders nur französische Bronzearbeiter beinahe in allen ansehnlichen Fabriken des In- und Auslandes. Neben dieser Schwierigkeit findet noch bei dieser Operation ein beträchtlicher Verlust an Golde statt, indem das Mattiren in einer Art Aetzen besteht, welches durch die bei der Combination verschiedener Salze entstehende schwache Chlorentwickelung vor sich geht. Indessen kann man nach der Methode des Herrn Briant, rein auf galvanischem Wege, ein so schönes Matt hervorbringen, das dem schönsten Pariser Matt nicht nachsteht und wozu durchaus keine nachträglichen Operationen, wie bei der Feuervergoldung, erforderlich sind. Dieses Matt entsteht nämlich ganz von selbst, sobald die reducirte Goldschicht die erforderliche Dicke erlangt, und in desto grösserer Schönheit, wenn die Reduction ohne Unterstützung der Wärme bei der gewöhnlichen Temperatur geschieht. Herr Briant bedient sich ferner des Kunstgriffes, gegen das Ende der Operation die Goldflüssigkeit mehr oder weniger mit Wasser zu verdünnen, wodurch die matte Farbe entweder

mehr in's Röthliche spielt, oder eine grössere Weisse und Zartheit erhält. Dieser letztere Umstand ist allerdings auffallend und verschiedener Erklärungsweisen fähig, denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass man dasselbe Resultat erhielte, wenn man, statt die Flüssigkeit zu verdünnen, gegen das Ende der Operation nur den Strom schwächte. Der Gegenstand ist übrigens noch zu neu, als dass die Ansichten über die verschiedenen Umstände, die hierbei vorkommen, schon fixirt sein könnten. Es ist hierbei noch Folgendes zu bemerken: Sind die zu vergoldenden Gegenstände polirt und glänzend, so wird auch die galvanische Vergoldung glänzend erscheinen, und es wird eine um so grössere Zeit und eine um so dickere Goldschicht erfordern, ehe das Matt hervortritt. Deshalb wird es bei der Erzeugung des letztern eine grosse Erleichterung und eine grosse Ersparung an Golde gewähren, wenn man den zu vergoldenden Stücken, durch das bei der Feuervergoldung übliche sogenannte Abbrennen oder Beizen, schon vorher eine matte Oberfläche ertheilt. Oder man kann vielleicht dasselbe erlangen, wenn man diese Gegenstände vorher auf galvanischem Wege mit einer dünnen Kupferschicht überzieht, die, wie bekannt, bei sorgfältiger Behandlung ein äusserst schönes mattes Korn darbietet. In beiden Fällen aber ist es nöthig, durch fleissiges Abspülen in Wasser, dem man anfänglich einen geringen Zusatz von Pottasche geben kann, eine adhärirende Säure auf das Sorgfältigste zu entfernen. Sind die Gegenstände auf eine oder die andere Weise vorbereitet, so wird schon die anfängliche Vergoldung matt erscheinen. Da die Auflösungen, die man zur Vergoldung anwendet, alkalisch reagiren, so muss man vorsichtig in der Wahl der Substanz sein, womit man diejenigen Stellen bestreicht, die nicht vergoldet, sondern ausgespart werden sollen. Herr Briant bedient sich hierzu eines Ueberzuges von Gips, den er, wenn er getrocknet ist, mit einer weingeistigen Auflösung von Schellack tränkt.

Ueber die Oekonomie an edlem Metalle, welche die galvanische Vergoldung gewährt, lässt sich wohl vorläufig nichts Sicheres bestimmen. Bei der Feuervergoldung finden bekanntlich auch bei der sorgfältigsten Behandlung grosse Verluste statt. Herr Chopin, Dirigent einer der grössten hiesigen Bronnefabriken, der mit dem Verfahren des Herrn Briant

genau bekannt ist, hat gegen mich die Meinung ausgesprochen, dass durch Einführung dieses Verfahrens wohl eine Ersparniss von 20 bis 25 p. C. an Gold bewirkt werden könne. Uebrigens wird die Dauerhaftigkeit der galvanischen Vergoldung der der Feuervergoldung gewiss nicht nachstehen, indem erstere gewissermaassen als eine Goldplattirung zu betrachten ist. Herr Dr. Petzholdt in Dresden hat nämlich den interessanten Versuch gemacht, einen auf galvanischem Wege auf beiden Seiten vergoldeten Silberstreifen in Salpetersäure aufzulösen, worauf 2 äusserst dünne Goldbleche zurückblieben, die sich aber unter dem Hammer noch strecken liessen. Bei der Feuervergoldung ist immer eine namhafte Quantität Gold nöthig, um eine gehörige Deckung hervorzubringen, und der Fabricant ist zu einer gewissen Solidität einigermaassen gezwungen. Die galvanische Vergoldung lässt dagegen das Auftragen unendlich dünner Lamellen und hiermit zugleich eine leichtere Täuschung des Publicums zu. Deshalb kann es nicht ausbleiben, dass sich von dieser Seite her der allgemeinen Einführung der galvanischen Vergoldung in der Fabrication anfangs manche Schwierigkeiten entgegensetzen werden, deren Ueberwindung aber die nothwendige polizeiliche Rücksicht auf die Gesundheit der Arbeiter erleichtern wird.

Ich darf es nicht in Abrede stellen, dass ich nicht daran zweifle, wie man auch auf anderem Wege, durch andere chemische Combinationen, zu so schönen Resultaten gelangen könne, als Herr Briant sie in der That erlangt hat. Aber sollte man auch finden, dass, bei genau gleicher chemischer Beschaffenheit der auf verschiedene Weise zu bereitenden Flüssigkeiten, dennoch die eine oder die andere Bereitungsmethode, in Bezug auf das zu erhaltende Resultat, den Vorzug verdiente, so dürfte man, wie es scheint, sich keineswegs darüber wundern oder die Erscheinung als Anomalie anzusehen haben. Vielmehr könnte man sie vielleicht als eine Art Isomerie betrachten, für welche die durch die Farbe oder das Korn u. s. w. sich manifestirende Anordnung der Molecüle, oder für welche der Aggregatzustand oder andere physikalische Eigenschaften das empfindlichste Reagens abgäben. Das Phänomen würde sich dann in unserem Falle z. B. so aussprechen: Das aus einer Auflösung von Cyangold galvanisch reducirte Metall hat ein anderes

Ansehen, einen andern Aggregatzustand, je nachdem die Auflösung auf eine oder die andere Weise bereitet worden ist. Ein ähnlicher Fall ist es z. B. bekanntlich mit dem Goldpurpur. Es geschieht gewöhnlich, dass die Wissenschaft, wenn sie sich ernstlich mit dem Gegenstande zu beschäftigen für Noth hält, solche Unterschiede früher oder später aufklärt und nachweist. Bis dahin aber kann es nicht verdacht werden, wenn bei dieser oder jener Methode stehen geblieben wird, die man als vortheilhaft erkannt hat. Ich habe diese Bemerkung hinzugefügt, um gewissermaassen das Detail zu rechtfertigen, in welches ich bei vorliegendem Berichte eingegangen bin.

Herrn Briant's Verfahren ist, meiner Ansicht nach, einer Anwendung auch im grössten Maassstabe fähig, weil einerseits Alles darauf berechnet ist, die Nebenverluste an Gold so viel wie möglich zu vermindern, andrerseits, weil dabei keine der Gesundheit schädlichen chemischen Processe vorkommen, oder keine schädlichen Substanzen angewandt werden. Ein Gleiches liesse sich nicht von der Anwendung des Schwefelgoldes sagen, dessen Anwendung Herr Ruolz vorschlägt und dessen Bereitung von manchen theils lästigen, theils nachtheiligen Umständen begleitet ist. Desgleichen hat die Anwendung des von Elkington vorgeschlagenen Cyankaliums den Nachtheil, dass es sich leicht von selbst unter Zutritt der Luft und des Lichtes zersetzt, und dass es nicht so leicht im Handel zu erhalten ist als das von Herrn Briant angewandte Blutlaugensalz. Erwägt man die Oekonomie an edlem Metalle, welche die galvanische Vergoldung herbeiführen dürfte, mehr aber noch die Ersparung der zahlreichen Menschenopfer, welche der Luxus oder die Nothwendigkeit der Feuervergoldung jährlich erheischt, so darf ich wohl der Academie die Bitte unterlegen, Herrn Briant für die Mittheilung seines vortrefflichen Verfahrens den Dank der Academie darzubringen und eine Abschrift dieses Berichtes den Herren *Ministern der Finanzen und des Innern*, dem letztern besonders in gesundheitspolizeilicher Beziehung, so wie auch dem Herrn *Oberdirigenten der öffentlichen Bauten*, der zur Anwendung dieses Verfahrens vielfache Gelegenheit hat, mitzutheilen.

XXVI.

Neue Methode, pulverförmige Körper mit Auflösungsmitteln zu behandeln.

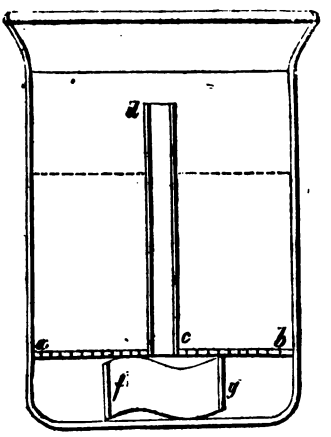
Von

N. NORDENSKIÖLD.

(Bulletin de St. Petersbourg.)

Bei der Untersuchung des goldführenden Sandes vom Ural machte es mir grosse Schwierigkeiten, durch Säuren das im Sande befindliche Gold aufzulösen. Wie ich auch verfuhr, immer wurden die Goldkörner von überliegendem Sande so bedeckt, dass entweder keine oder nur eine unvollkommene Lösung stattfand. Durch die hier zu beschreibende Vorrichtung wird diese Schwierigkeit ganz überwunden, und ich glaube einen um so grössern Werth auf dieselbe legen zu müssen, weil sie in allen Fällen angewandt werden kann, wo es die Aufgabe ist, aus pulverförmigen, nicht ihrer ganzen Masse nach löslichen Körpern das Lösliche auszuziehen.

In ein Becherglas, wie beistehend abgebildet ist, passe man



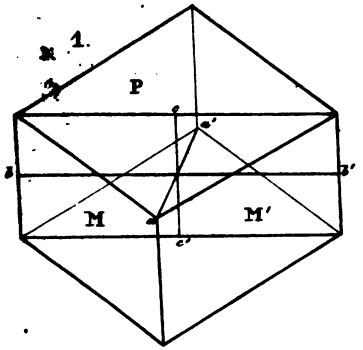
eine runde Glasscheibe *a b* so ein, dass sie, ein Fünftel der ganzen Höhe des Glases vom Boden entfernt, möglichst genau an die Wände des Glases sich anschliesst. In diese Scheibe werden, auf der ganzen Fläche gleichförmig vertheilt, eine Menge ganz feiner Löcher und ausserdem in der Mitte ein grösseres eingebohrt, in welches letztere ein an beiden Enden offenes Glasrohr *c d* eingeschmirgelt wird; dieses Glasrohr darf nicht über die untere Fläche der Glasscheibe herausragen, und sein oberes Ende muss zwei bis drei Zoll niedriger als der Rand des Glases zu stehen kommen. Damit die Glasscheibe nicht tiefer im Glase sinken könne, wird unter sie ein Glasring *f g* als Support gesetzt, der so im Zickzack geschnitten ist, dass er sowohl den Boden des

Glases als auch die Glasscheibe nur an drei abwechselnden Puncten berührt; aus einem etwas weiten Lampencylinder kann man sich einen solchen Ring durch Hülfe von Sprengkohle leicht selbst verschaffen.

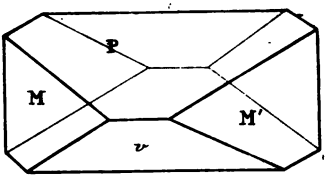
Soll nun ein Pulver in diesem Apparate ausgezogen werden, so legt man, um das Durchfallen desselben durch die Löcher zu verhüten, unmittelbar auf die Glasscheibe so viel als möglich zuerst das Gröbere und auf dieses erst das Feinere; sehr feines Pulver ist überhaupt so viel als möglich zu vermeiden, weil dasselbe im Allgemeinen sehr schwer auszuziehen ist. Das obere Ende des Glasrohres lässt man aus dem Pulver mehr oder weniger herausragen und nun bringt man durch einen in das Glasrohr eingesetzten Trichter von der zum Auflösen bestimmten Flüssigkeit so viel in den Apparat, dass sie um 2 oder 3 Linien das obere Ende des Glasrohres überragt. Sobald man nun das Glas zu erhitzen anfängt, sieht man theils durch die Strahlenbrechung, theils durch die ungleiche Farbe der sich bildenden Flüssigkeitsströme, dass die Ausziehung beginnt und dass eine stete Circulation in der Flüssigkeit stattfindet; ein Theil der Flüssigkeit dringt durch den Sand in die Höhe und kehrt durch das Glasrohr zurück, oder es findet der umgekehrte Fall statt. Selten ist es nöthig, die Hitze bis zum Kochen zu treiben, weil die Circulation auch ohnediess stattfindet; will man es dennoch thun, so ist es sehr gut, einige Körner von Osmium-Iridium zur Erleichterung der Dampfentwickelung auf den Boden des Glases zu legen. Da beim Kochen namentlich das Volumen der Flüssigkeit durch die sich unten an die Glasscheibe ansetzenden Gasblasen gewöhnlich nicht unbedeutend vermehrt wird, so ist es für alle Fälle gut, das Glas nicht zu weit mit Flüssigkeit anzufüllen.

Nachdem die Wirkung der Flüssigkeit auf das Pulver vollendet ist, kann man durch eine passende Pipette mit langer Spitze, die man durch das Glasrohr auf den Boden des Glases führt, die gebildete Auflösung mit Leichtigkeit entfernen und, wenn es nöthig sein sollte, die Operation mit neuen Mengen von Flüssigkeit nach Belieben wiederholen.

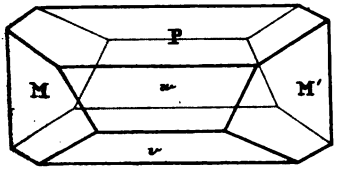
1.



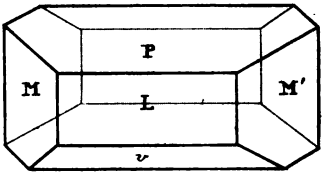
2.



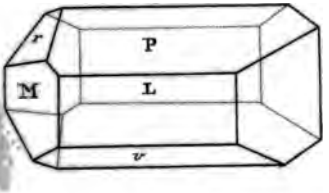
3.



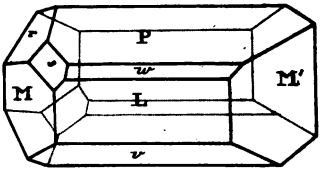
4.



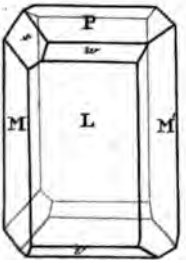
5.



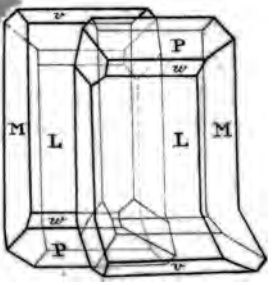
6.



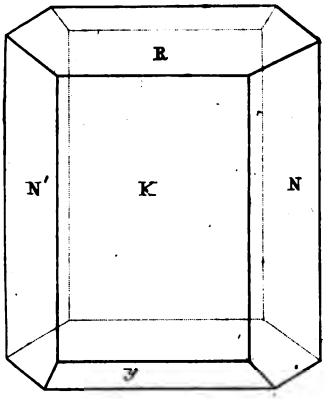
7.



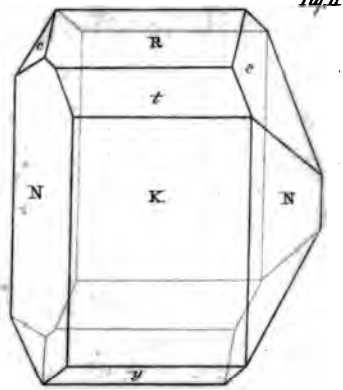
8.



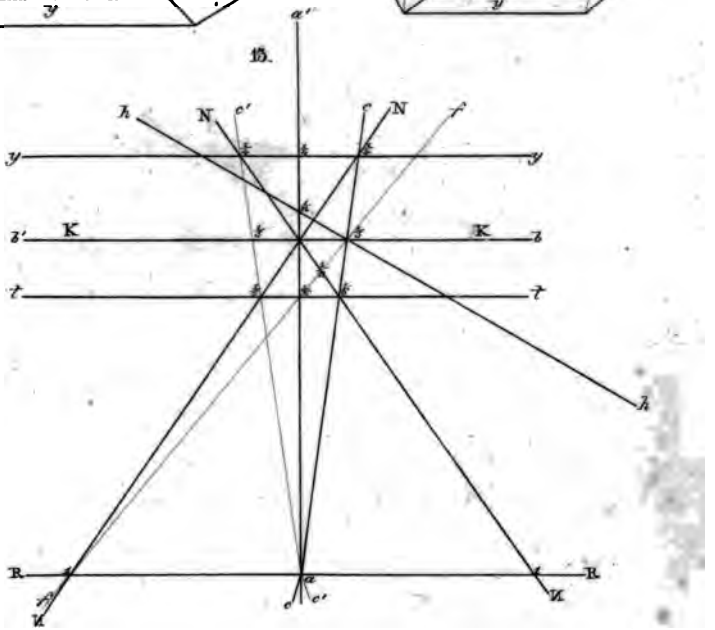
10.



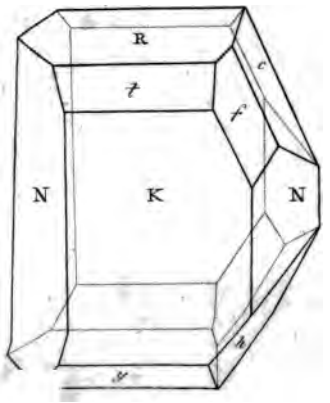
11.



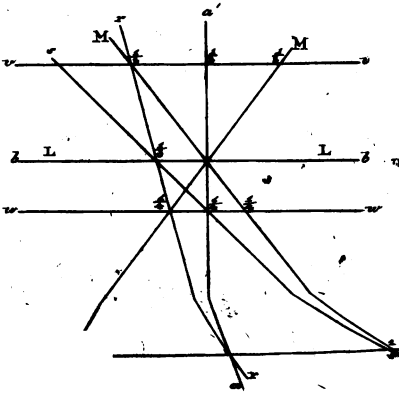
13.



12.



9.



XXVII.

Ueber die Darstellung von krystallisirtem Indigblau auf nassem Wege.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bulletin de St. Pétersbourg T. I. Nr. 7.)

Die Methoden, welche wir zur Darstellung von chemisch reinem Indigblau besitzen, genügen den Anforderungen der Wissenschaft schon darum nicht, weil sie uns das Präparat in einem Zustande geben, in welchem wir nur aus der Abwesenheit anderer, löslicherer Stoffe auf seine Reinheit zu schliessen berechtigt sind, denn es fehlt dem Indigblau die krystallinische Form, welche, selbst wenn sie nur mikroskopisch erkennbar ist, doch jederzeit einen bestimmten Ausspruch über die Reinheit des Präparates zu thun gestattet. Abgesehen davon aber ist die von Berzelius empfohlene Procedur noch eine so langwierige, umständliche und eben so viel Zeit als Geduld erfordernde, dass man sie bisher gewiss nur aus Mangel an einer einfachern und wenigstens eben so sicher zum Ziele führenden befolgt hat. Um so angenehmer nun, hoffe ich, wird es den Chemikern sein, wenn ich sie mit einer Methode bekannt mache, welche die oben erwähnten Mängel schon dadurch ausschliesst, dass sie das Indigblau in krystallisirtem Zustande liefert, sich aber auch ausserdem noch durch eine grosse Einfachheit auszeichnet und dabei so elegant ist, dass sie als Experiment in Vorlesungen ausgeführt zu werden verdient.

Es besteht diese Methode in einer Reduction, bei welcher man sich statt des Wassers des Alkohols als Lösungsmittel bedient und statt der gewöhnlichen Reductionsmittel Traubenzucker in Verbindung mit Natron oder Kali anwendet.

Bringt man nämlich Indigblau in eine heisse alkoholische Kali- oder Natron-Lösung und setzt derselben eine ebenfalls heisse alkoholische Lösung von Traubenzucker zu, oder umgekehrt, so reducirt sich in wenigen Augenblicken das Indigblau, und es entsteht eine bei völligem Ausschlusse der Luft gelbrothe, einen angenehmen Blumengeruch besitzende Lösung; diese

zieht, mit der Luft in Berührung gebracht, mit grosser Energie Sauerstoff aus derselben an, geht dabei, indem sie Indigblau in krystallinischem Zustande absetzt, mit einem prachtvollen Farbenspiele durch alle Nüancen von Roth und Violett in Blau über und bildet nach vollendeter Oxydation eine braune Flüssigkeit mit darin schwimmenden, im Sonnenlichte mit der bekannten Kupferfarbe sehr schön glänzenden blättrigen Krystallen von Indigblau. Alle Substanzen, mit welchen das Indigblau verunreinigt war, sind entweder gleich anfangs ungelöst geblieben, oder die in die Auflösung mit übergegangenen bleiben darin auch nach dem Ausscheiden des Indigblau's gelöst, und diess findet auch bei der Anwendung von rohem Indigo statt, dessen man sich ohne alle vorherige Reinigung zu dieser Operation bedienen kann.

Bei kleinen Mengen der reducirten Flüssigkeit, selbst bei 8 bis 12 Unzen, geht die Oxydation mit grosser Schnelligkeit vor sich, wenn man die rothe Flüssigkeit wiederholt aus einem Glase in ein anderes umgiesst; dabei werden jedoch auch die Krystallblättchen sehr viel kleiner, als wenn man die Flüssigkeit der Ruhe überlässt und die Oxydation nur allmählig von oben nach unten fortschreitet; es thut diess aber nur dem brillanten Ansehen des Präparates Eintrag, ohne seine Reinheit zu gefährden, und wenn es sich daher darum handelt, schnell grössere Mengen reinen Indigblau's darzustellen, kann man getrost das Umgiessen zur Beschleunigung der Operation in Anwendung bringen.

Was das Mengenverhältniss der anzuwendenden Substanzen betrifft, so habe ich noch nicht ausgemittelt, wie gering man das Verhältniss des Traubenzuckers und Alkali's zum Indigo nehmen kann; ausser ökonomischen Gründen kann diess aber auch noch deshalb von Wichtigkeit sein, weil ein Ueberschuss des Reductionsmittels das sich ausscheidende Indigblau leicht von Neuem reduciren und so die Operation verlangsamen könnte. Bis jetzt habe ich wahrscheinlich zu viel davon angewandt; da ich mich jedoch bald dieser Methode zur Darstellung grösserer Mengen Indigblau's zu bedienen gedenke, so werde ich dabei Gelegenheit haben, die vortheilhaftesten Verhältnisse auszumitteln, und will hier nur die Resultate eines mit gewogenen Mengen angestellten Versuches, der

die Zweckmässigkeit der Methode in das hellste Licht stellen wird, anführen.

Vier Unzen gepulverten rohen Indigo's und vier Unzen Traubenzucker wurden in einer 12 Pfund haltenden Flasche mit heissem Alkohol von 75 p. C. R. übergossen, darauf mit einer Auflösung von sechs Unzen höchstconcentrirter Aetznatronflüssigkeit in einer hinreichenden Menge heissen Alkohols vermischt, die Flasche nun unter starkem Umschütteln mit heissem Alkohol noch vollends angefüllt und jetzt, gut verkorkt, der Ruhe überlassen. Schon nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit hinreichend geklärt und es wurde nun mit einem Heber das Klare in eine andere grössere Flasche übergeführt, welche, leicht bedeckt, einige Tage der Ruhe überlassen wurde. Als die Oxydation und Ausscheidung des Indigblau's vollendet war und die vorher schön rothe Flüssigkeit eine braune, nun nicht mehr sich verändernde Farbe angenommen hatte, wurde filtrirt und das Indigblau anfangs mit Alkohol, dann aber mit heissem Wasser so lange ausgesüsst, bis das ablaufende farblos war. Dieses sehr schnell von Statten gehende Auswaschen mit Wasser ist die einzige Reinigung, welcher man das auf diese Weise dargestellte Indigblau zu unterwerfen hat, und zwar aus dem Grunde, weil sich auf die Krystalle des Indigblau's gewöhnlich eine braune, in Alkohol unlösliche und daraus in kleinen Tröpfchen sich ausscheidende, in Wasser dagegen leichtlösliche klebrige Masse abgesetzt hat, welche ein noch zu untersuchendes Product der Einwirkung des Natrons auf den Traubenzucker ist. Diese Substanz bringt auch die Erscheinung hervor, dass sich die an die Wände der Gefässe angesetzten Indigblaukrystalle durch Alkohol gewöhnlich nicht abspülen lassen, während diess durch Wasser sehr bald und leicht geschieht.

Das in diesem Versuche erhaltene Indigblau wog genau zwei Unzen und betrug also 50 p. C. vom angewandten Indigo; die alkoholische Flüssigkeit wurde mit neuen Mengen von Natron und Traubenzucker nochmals heiss auf den in der Flasche gebliebenen Rückstand gegossen, gab aber nur noch eine Drachme oder 3 p. C. ungefähr Ausbeute von Indigblau, und als nun der Rückstand mit Wasser verdünnt und nach hinreichendem Aussetzen an die Luft filtrirt wurde, zeigte sich, dass

nur eine sehr unbedeutende Menge Indigblau darin zurückgeblieben war. Daraus aber erhellt von selbst die Vorzüglichkeit der neuen Methode.

Das so dargestellte Indigblau bildet ein gröbliches Pulver, welches sich durch eine, besonders im Sonnenlichte sehr glänzende Kupferfarbe auszeichnet und dadurch gleich auf den ersten Anblick seine krystallinische Beschaffenheit zu erkennen giebt; es ist zwar nicht möglich, die Form der Krystalle mit blossen Augen zu erkennen, und auch unter dem Mikroskope möchte diese wohl schwerlich mit völliger Sicherheit auszumitteln sein, allein man erkennt wenigstens bei der mikroskopischen Betrachtung mit der grössten Deutlichkeit, dass sie aus sehr dünnen Blättern mit scharf begrenzten Flächen bestehen, ein Aggregatzustand, dem sie die Eigenschaft verdanken, bei kleinem Gewichte einen grossen Raum (eine Unze ungefähr den Raum von 6 bis 8 Unzen Wasser) einnehmen.

Die braune Flüssigkeit, welche man bei dieser Darstellung des Indigblau's als Nebenproduct erhält und welche eine genauere Untersuchung verdient, enthält nur den grössten Theil der in dem angewandten Indigo neben dem Indigblau enthaltenen organischen Substanzen aufgelöst, allein nicht alle wenigstens in dem Zustande, worin sie vor der obigen Behandlung sich befanden. Diess geht ganz klar aus dem Umstande hervor, dass ein auf die alte Weise durch Reduction bereitetes und zwar schon mit vielem Alkohol behandeltes, aber dessenungeachtet noch Indigroth haltendes Indigblau bei der Behandlung mit blosser alkoholischer Natronlösung ebenfalls eine Lösung von schön rother Farbe gab, welche sich an der Luft ohne alle Absetzung von Indigblau in eine braune verwandelte, so dass also das Indigroth in einer alkalischen Lösung durch den Einfluss des Sauerstoffes Veränderungen zu erleiden scheint. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich aus dieser letztern, wahrscheinlich nur dem Indigroth ihre Färbung verdankenden Flüssigkeit eine in Wasser unlösliche Substanz aus, und das in Wasser mit brauner Farbe Lösliche wird durch Säure als flockiger brauner Niederschlag gefällt; ähnlich verhält sich auch die von der Reduction des Indigo's herstammende Flüssigkeit, welche jedoch schon ihrer Abstammung zufolge noch andere Substanzen aufgelöst enthalten muss.

Es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, in was für Producte der Traubenzucker sich bei der Reduction des Indigblau's umwandelt, und ob sich bei der Anwendung von Alkohol ebenfalls Ameisensäure bildet, wie es nach Liebig*) bei der Anwendung von Wasser stattfindet. Jedenfalls ist die Wirkung des Traubenzuckers bei heissen, sowohl wässrigen als alkoholischen Flüssigkeiten energisch und momentan, und es kann daher unter diesen Bedingungen nicht die Rede sein von einem Gährungsprocesse, wie man noch hie und da angeführt findet.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir noch erlaubt, ein paar Versuche anzuführen, welche ich mit einer wässrigen, durch Traubenzucker und Natron erhaltenen Indigküpe angestellt habe. Man erhält, wie ich schon erwähnte, beim Zusammenbringen von Indigo, Traubenzucker, Natronlösung und heissem Wasser augenblicklich eine sogenannte Küpe, welche ich, nach dem Absetzen von dem Ungelösten, durch einen Heber abzog und durch Schütteln an der Luft sich oxydiren liess. Nachdem alles Indigblau ausgeschieden war, wurde filtrirt und dadurch eine äusserst langsam durchlaufende Flüssigkeit von braungrüner Farbe erhalten, welche folgende Eigenschaften zeigte. Säuren brachten darin einen bedeutenden, bläulich-graugrünen Niederschlag hervor, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen diese Farbe unverändert beibehielt und zum grossen Theil wenigstens in Alkohol mit rothbrauner Farbe löslich war. Aus der von dem Niederschlage abgelaufenen Flüssigkeit schied sich beim Verdampfen eine harzartige Substanz von brauner Farbe aus, welche etwas weniges löslich in Wasser und vollkommen löslich in Alkohol war.

Die fragliche Flüssigkeit gab ferner beim Vermischen mit Kalkwasser einen bläulich-grauen Niederschlag (die Verbindung von Indigbraun mit Kalkerde?), und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällte Säure einen grünlichen flockigen Körper, während die Flüssigkeit auch hier wieder beim Abdampfen einen harzähnlichen Körper absetzte. Alles diess scheint mir darauf hinzudeuten, dass dieser Weg wahrscheinlich in Verbindung mit der Untersuchung der alkoholischen, von der Re-

*) Organische Chemie S. 850.

duction des Indigo's resultirenden Flüssigkeit geeignet sein möchte, uns weitere Aufschlüsse über das derselben noch sehr bedürfende Indigbraun zu geben, und darauf wollte ich nur hinweisen, indem ich mir vorbehalten muss, bei grösserer Musse auch diesen nicht unwichtigen Punct in der weitläufigen Geschichte des Indigo's einer gründlichern Bearbeitung zu unterwerfen.

Auch das auf diese letztere Weise erhaltene Indigblau, dessen Auswaschen übrigens eine sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, giebt beim Behandeln mit einer alkoholischen Natronlösung (deren ich blos deshalb mich vorzugsweise bediente, weil ich sie gerade zur Disposition hatte) einen bedeutenden Gehalt an Indigroth zu erkennen. Die Eigenschaft des Indigroths, von Alkali bei Gegenwart von Alkohol leicht aufgelöst zu werden, giebt endlich noch ein Mittel an die Hand, das auf die alte Weise aus der Vitriolküpe dargestellte Indigblau von dem Indigroth zu reinigen, und wer daher, trotz der mannigfachen Vortheile der von mir beschriebenen Methode, dennoch der alten den Vorzug einräumen sollte, darf wenigstens diese nachträgliche Behandlung keineswegs versäumen, um ein der Reinheit des nach der neuen Methode dargestellten Productes nahe kommendes Präparat zu erhalten.

XXVIII.

Vorläufige Notiz über einige neue Körper aus der Indigoreihe.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. de St. Pétersb. T. I. No. 7.)

Bei der Langsamkeit, mit welcher leider meine Arbeiten aus verschiedenen Gründen fortschreiten, bin ich noch immer nicht dahin gekommen, die vor allen für das Verständniss der Einwirkung des Kali's auf das Indigblau hochwichtige Frage über die Zusammensetzung der von mir mit dem Namen Chrysanilsäure bezeichneten Substanz zu lösen. Bei meinem unausgesetzten Hinarbeiten nach diesem Ziele habe ich jedoch man-

nigfache, der Mittheilung, wie ich hoffe, auch in unvollendeter Form nicht unwerthe Resultate erhalten, und da nun jetzt die weitere Verfolgung derselben durch meine Reise nach dem Caucasus auf einige Monate ganz unterbrochen wird, so stehe ich um so weniger an, in einer kurzen Notiz über den gegenwärtigen Standpunct meiner Arbeit der Academie Bericht zu erstatten.

Die leichte Zersetzbarkeit der Chrysanilsäure ist es hauptsächlich, welche der Erforschung ihrer Zusammensetzung hindernd entgegentritt, in sofern sie nämlich die Darstellung reiner Salze derselben zu einer sehr schwierigen Aufgabe macht. Die verschiedenen Resultate, welche ich bei der Analyse der unter scheinbar gleichen Bedingungen zu verschiedenen Malen dargestellten Blei- und Zinksalze auch neuerdings wieder erhalten habe, sind wahrscheinlich durch diese Zersetzbarkeit bedingt, und da nun bei diesen Salzen auch noch durch den Mangel der krystallinischen Form die Reinheit um so schwieriger zu erkennen und nachzuweisen ist, so habe ich es aufgeben zu müssen geglaubt, durch sie die Sättigungscapacität der Säure ausmitteln zu wollen.

Ganz kürzlich ist es mir endlich gelungen, das Ammoniaksalz der Säure in einer, wie es scheint, nichts zu wünschen übrig lassenden Reinheit darzustellen, und zwar, indem ich mich des Alkohols als Lösungsmittel bediente, aus welchem das Salz unter gehörigen Vorsichtsmaassregeln, namentlich bei Ausschluss des Sauerstoffes der Luft, in feinen nadelförmigen orangegelben Krystallen anschiesst, und wenn auch diese Methode oft fehlschlägt, so hoffe ich dennoch, meinem Ziele durch sie um Vieles näher gerückt zu sein.

Bringt man Chrysanilsäure mit wässrigem Ammoniak zusammen, so nimmt die anfangs schön goldgelbe Flüssigkeit, sobald sie durch den Geruch einen Ueberschuss von Ammoniak zu erkennen giebt, eine grünliche Farbe an, und diess beruht auf einer Zersetzung, über welche man durch Anwendung frisch gefällter, noch feuchter Säure und concentrirter Ammoniakflüssigkeit weitere Aufschlüsse erhält. Unter diesen Umständen nämlich entsteht ein krystallinisches Product von grüngelber Farbe, welches kein Ammoniak als solches enthält, weil es beim Behandeln mit kalter Aetzkalilauge keine Spur von Ammoniak erkennen lässt. Eine Auflösung dieses Körpers in Wasser oder Al-

kohol giebt, mit Salzsäure versetzt, beim freiwilligen Verdampfen eine in nadelförmigen Krystallen von gelbgrüner Farbe anschiessende Substanz, deren Auftreten jedoch durch geringfügige Umstände, wie Erhitzen der Flüssigkeit oder längeres Stehen an der Luft, durch gleichzeitiges Auftreten eines in blauen Flocken sich aussondernden Körpers ganz oder theilweise verhindert wird. Mit salpetersaurem Silber giebt die Auflösung des obigen Körpers einen in schwarzblauen, mannigfach gekrümmten und in einander gefilzten langen mikroskopischen Fäden sich ausscheidenden Niederschlag, dessen Erscheinen jedoch nicht selten von gleichzeitiger Ausscheidung metallischen Silbers begleitet ist.

Salpetersaures Silber, zu einer Chrysanilsäure aufgelöst enthaltenden Flüssigkeit gebracht, bewirkt sehr schnell eine Zersetzung derselben; im ersten Augenblicke scheidet sich zwar ein orangerother flockiger Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich chrysanilsaures Silberoxyd ist; allein schon nach wenigen Augenblicken geht die Farbe desselben in ein dunkles Braunroth über, und setzt man nun etwas Salpetersäure zu, so bildet sich daraus ein schwerer grauer, sehr viel Silber enthaltender Niederschlag, während in der Flüssigkeit ein noch zu untersuchendes, durch Neutralisiren mit Ammoniak in fleischfarbenen Flocken fällbares Silbersalz gelöst bleibt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von wenigstens 2 Substanzen, von denen ich hier nur eine als leicht erkennbar herausheben will; kochender Alkohol nämlich löst daraus dieselbe Substanz auf, deren ich bereits am Schlusse meiner frühern Abhandlung als eines durch Stehen einer Auflösung von Chrysanilsäure an der Luft sich bildenden Zersetzungsproductes erwähnt habe. Sowohl auf dem dort angegebenen, als auch auf obigem Wege dargestellt, besitzt diese Substanz eine mehr oder weniger dunkle grüne Farbe, welche jedoch nur auf einer Verunreinigung mit einer blauen Substanz beruht; Salpetersäure nämlich verwandelt beim Erhitzen, ohne die Substanz selbst erheblich anzugreifen, ihre grüne Farbe in eine rein citronengelbe und giebt somit ein vortreffliches Mittel zu ihrer Darstellung in reinem Zustande an die Hand.

Ausführlich habe ich bereits früher der interessanten Zersetzung erwähnt, welche die Chrysanilsäure beim Kochen mit

Mineralsäuren erleidet, und habe dabei auch angeh die dabei entstehende schwarzblaue krystalliserschieden verhält, je nachdem sie noch feucht t und einige Zeit aufbewahrt ist. Uebernem Zustande mit kaltem Alkohol, so he Lösung, auf dem Filter aber bleibt ack, welcher, zum grössten Theile uen Substanz besteht. Es hat dieser neue ndigblau nur die blaue Farbe im formlosen , er unterscheidet sich davon aber auf das Entdurch sein Verhalten gegen Aether und Alkohol, er schon in der Kälte veilchenblaue Auflösungen giebt. ochender Alkohol löst etwas mehr davon auf und setzt ihn beim Erkalten in kleinen schuppigen schwarzblauen Krystallen wieder ab, welche sich von denen des Indigblau's schon dem äussern Ansehen nach durch den Mangel des bekannten Kupferglanzes unterscheiden.

Kocht man Chrysanilsäure mit Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so tritt die mit Wasser niemals ausbleibende Zersetzung nicht ein; man erhält dagegen eine rothbraune Auflösung, welche entweder schon beim Erkalten, oder doch beim gelinden Verdampfen des Alkohols ein rothbraunes krystallinisches, allem Anscheine nach aus einer Verbindung der beiden Säuren bestehendes Product absetzt. Ein ähnliches Resultat erhält man mit Salzsäure, und zwar schiesst die Verbindung mit derselben in langen, sehr feinen nadelförmigen Krystallen von rother, nur wenig in's Braune stechender Farbe an, wenn man eine heisse alkoholische Lösung von chrysanilsaurem Ammoniak, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, langsam erkalten lässt.

Alle diese Körper nun, über deren Zusammensetzung ich mich gegenwärtig noch aller Angaben enthalte, gedenke ich in meiner nächsten Abhandlung ausführlich zu beschreiben, und dann wird sich hoffentlich der Schleier lüften, welcher jetzt noch über ihrer Bildung ruht und auch mir noch die Einsicht in ihren gewiss innigen Zusammenhang unter einander verbirgt.

Ausser den obigen, aus der Chrysanilsäure hervorgegangenen Körpern hat mir auch das Anilin noch interessante Zer-

setzungsproducte geliefert, welche ich hier ebenfalls in der Kürze charakterisiren will.

Bei der Beschreibung des Anilins habe ich schon erwähnt, dass dasselbe Jod in grosser Menge auflöst und damit zu einem breiartigen Gemenge kleiner Krystalle mit einer ölartigen Flüssigkeit erstarrt; diese Krystalle sind nun nichts Anderes als jodwasserstoffsaures Anilin, und es hat demnach eine Zersetzung eines Theils Anilin stattgefunden, welches den Wasserstoff zur Bildung der Jodwasserstoffsäure geliefert hat, während an seine Stelle Jod getreten und so noch eine neue, tief braungefärbte flüssige jodhaltige Verbindung entstanden ist. Ein sehr leichtes Mittel, diesen Körper von dem Anilinsalze zu trennen, ist die Behandlung mit Aether, welcher den flüssigen Körper auflöst, das in grosser Menge vorhandene jodwasserstoffsaure Anilin aber ungelöst lässt; dieses löst man dann in Wasser und erhält beim freiwilligen Verdampfen desselben das Salz in schönen und grossen Krystallen.

Das interessante Verhalten der Chromsäure und unter gewissen Umständen auch der Salpetersäure gegen das Anilin führte mich darauf, auch die Einwirkung der Sauerstoffverbindungen des Chlors auf das Anilin zu untersuchen, und diess hat nun auch in der That der Beachtung werthe Resultate geliefert. Bringt man nämlich zu einer mit gleichen Theilen Alkohol vermischten Lösung eines Anilinsalzes eine mit Salzsäure versetzte Auflösung von chlorsaurem Kali, so entsteht nach einiger Zeit, je langsamer desto sicherer, ein schön indigblauer flockiger Niederschlag, und zwar bei einigermaassen concentrirter Lösung in so grosser Menge, dass die Flüssigkeit dadurch eine dickliche Beschaffenheit bekommt. Filtrirt man nun und wäscht mit Alkohol aus, so geht die blaue Farbe des Niederschlages, je nachdem die freie Säure verschwindet, in eine grüne über, und nach dem Trocknen hat man einen dunkelgrünen, sehr zusammengeschrumpften Körper; dieser enthält gegen 16 p. C. Chlor und seine Zusammensetzung scheint durch die empirische Formel $C_{24}H_{20}N_4Cl_2O$ ausgedrückt werden zu können, wonach von 2 At. Anilin 8 At. Wasserstoff mit 4 At. des Sauerstoffes der Chlorsäure sich zu Wasser verbunden hätten, die übrig bleibenden Atome des einen und der andern aber zu dem neuen Körper zusammengetreten wären.

Wenn jedoch auch die Bildung des neuen chlorhaltigen Körpers (analoge Verbindungen liefert Anilin bei der Behandlung mit bromsaurem oder jodsaurem Kali und Schwefelsäure) wirklich auf so einfache Weise stattgefunden hat, so ist doch ein Theil des Anilins noch auf andere Weise zersetzt worden. Die von dem blauen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält einen sie bräunlich-roth färbenden harzartigen Körper gelöst und giebt bei weiterer Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zu einer interessanten Reaction Veranlassung. Erhitzt man nämlich diese Flüssigkeit zum Kochen und setzt nun in kleinen Mengen Salzsäure und chlorsaures Kali zu, so findet eine lebhafte Entwickelung von chloriger Säure statt, die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Farbe an und bleibt anfangs vollkommen klar, fängt jedoch bald an, sich durch Ausscheidung sehr feiner Krystallblättchen zu trüben; einmal begonnen, nimmt diese Ausscheidung sehr schnell so lange zu, bis entweder kein anilinartiger Körper oder keine chlorige Säure mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, und lässt man nun erkalten, so sondert sich auch dabei noch eine kleine Menge dieses Körpers aus, welchen man durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser in fast vollkommen reinem Zustande erhält. Der so gebildete Körper besitzt alle Eigenschaften des von Erdmann auf anderem Wege aus dem Indigo erhaltenen Chloranils und ist auch in der That nichts Anderes; beide Darstellungsmethoden wurden ungefähr gleichzeitig gefunden, und als ich unmittelbar nach der Publication der Erdmann'schen Abhandlung dem Verf. eine Probe meines Präparates überschickte, erklärte derselbe, dass das von mir erhaltene Chloranil, selbst dem äussern Ansehen nach, nicht von dem seinigen zu unterscheiden sei.

Vergebens habe ich mich bisher bemüht, die Zusammensetzung des grünen Körpers auszumitteln, welcher durch Einwirkung von Chromsäure auf das Anilin entsteht und ein so charakteristisches Kennzeichen desselben ist. Abgesehen davon, dass die Producte schon dem äussern Ansehen nach verschieden ausfallen, je nachdem man mehr oder weniger Chromsäure und einen grössern oder geringern Ueberschuss einer andern Säure anwendet, geben auch scheinbar gleichartige Producte ganz verschiedene Resultate bei der Analyse, zu denen mir der Schlüssel noch fehlt. Es wird genügen, anzuführen, dass ich ein-

mal 2,12 p. C. und ein andermal 31,00 p. C. Chromoxyd und eben so 62,66 p. C. und 33,93 p. C. Kohlenstoff erhielt.

Indem ich nun hiermit meine fragmentarischen Mittheilungen schliesse, sei es mir noch erlaubt, darauf hinzuweisen, wie sich die Untersuchung der Zersetzungsproducte des Indigblau's durch Kali schon dadurch schwieriger gestaltet, dass bei ihnen Kohlenstoff austritt, während bei den meisten Erdmann'schen und allen Laurent'schen Körpern nur Ausscheidung, Aufnahme oder Vertretung von Sauerstoff und Wasserstoff stattfindet, welche weit leichter zu verfolgen und schematisch nachzuweisen sind. Alle diese Körper enthalten, eben so wie das Indigblau, 16 At. Kohlenstoff, und allem Anscheine nach kommt auch der Chrysanilsäure die Zahl 16 nicht zu.

XXIX.

Ueber das Bromaniloïd.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. de St. Pétersb.)

Gleichzeitig mit meinen Untersuchungen über die bei der Einwirkung des Kali's auf den Indigo entstehenden Säuren, deren weitere Verfolgung mich gegenwärtig beschäftigt, hatte ich auch auf die Zersetzungen meine Aufmerksamkeit gerichtet, welche das Anilin durch Salzbilder und oxydirende Körper erleidet. Eine Menge nicht uninteressanter Thatsachen darüber liegen mir bereits vor, ich darf jedoch nicht hoffen, die Arbeit schon bald vollendet zu sehen, und will deshalb hier vorläufig ein Product der Einwirkung des Broms auf das Anilin beschreiben, welches durch eine daran sich knüpfende Frage über die Constitution des Anilins noch ein besonderes Interesse darbietet. Mit dem Namen *Bromaniloïd* will ich einen Körper bezeichnen, welcher sich durch eine einfache und leicht zu verfolgende Zersetzung beim Zusammenbringen von Brom und Anilin bildet. Man erhält ihn am leichtesten, wenn man zu einer wässrigen Lösung eines Anilinsalzes Bromwasser hinzusetzt. Es entsteht, während das Brom augenblicklich verschwindet, eine weiss-

hohe Trübung in der Flüssigkeit, in deren Folge sich bald das Bromaniloïd als ein aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehender Niederschlag absetzt. Die Reaction ist vollendet, sobald ein neuer Zusatz von Bromwasser keine Trübung mehr hervorbringt und die Flüssigkeit einen schwachen Bromgeruch behält; man bedarf einer grossen Menge Bromwasser, ehe man diesen Punct erreicht, doch wird dadurch kein Verlust an der neuen Substanz hervorgebracht, weil diese in Wasser so gut als unlöslich ist.

Das so erhaltene Bromaniloïd bildet ein röthliches Pulver, welches sich leicht auswaschen lässt, seine Färbung aber einer geringen Menge eines Nebenproductes verdankt, welches in Wasser ebenfalls unlöslich ist und also auf andere Weise davon getrennt werden muss; um das Bromaniloïd von dieser Beimengung zu reinigen, thut man am besten, es der Destillation zu unterwerfen.

Man bedient sich dazu am besten nicht einer gewöhnlichen Retorte, sondern einer in einen rechten Winkel gebogenen Glasröhre, in deren 2—3 Zoll langen zugeschmolzenen, am Ende etwas aufgeblasenen Schenkel man das geschmolzene Bromaniloïd bringt und nun so erhitzt, dass auch der über der Flüssigkeit bis zur Biegung befindliche Theil des Apparates eine hohe Temperatur annimmt und behält. Durch diese letztere Vorsichtsmaassregel verhindert man das mechanische Heraufziehen der Flüssigkeit an den Wänden, welches sonst ein Uebergehen gefärbter Flüssigkeit zur Folge hat und den Zweck der Destillation theilweise vereitelt; in einer gewöhnlichen Retorte würde diess nicht zu vermeiden sein, ausserdem aber ist in einer solchen die Destillation auch des hohen Kochpunctes wegen schwieriger ausführbar.

Das durch Destillation gereinigte Bromaniloïd bildet eine geschmolzene Masse von krystallinischer Textur, welche man nun in siedendem Alkohol auflöst, bei dessen Erkalten sich der grösste Theil desselben in Form langer feiner farbloser glänzender Nadeln ausscheidet. Diese stellen das reine Bromaniloïd dar, welches folgende Eigenschaften besitzt. Es ist spröde und lässt sich leicht pulvern; in Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, in kochendem Alkohol dagegen, so wie in kaltem Aether, leicht löslich. Bei + 117° C. schmilzt es zu

einer klaren Flüssigkeit, bei +300° C. ungefähr siedet es und destillirt dann unverändert über. Es ist weder basischer noch saurer Natur und widersteht hartnäckig der Einwirkung von Säuren sowohl als von Basen. Aetzkalilauge ist selbst im concentrirten Zustande und beim Kochen ohne Wirkung darauf, und concentrirte Schwefelsäure kann damit stark erhitzt werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt, welche erst beim Kochen ihren Anfang nimmt, wobei die Säure alsdann eine schön purpurrothe Farbe erhält. Die concentrirte Schwefelsäure löst, namentlich unter Mithülfe von Wärme, das Bromaniloïd in bedeutender Menge auf, allein sie scheint keine krystallinische Verbindung mit ihm eingehen zu können, denn eine aus einer solchen Lösung erhaltene Krystallisation erwies sich als blosses Bromaniloïd. Beim Verdünnen der schwefelsauren Auflösung wird das Bromaniloïd krystallinisch gefällt. Von kochender concentrirter Salpetersäure wird das Bromaniloïd zersetzt.

Die Analyse des Bromaniloïds gab mir folgende Resultate:

I. 0,320 Gr. gaben 0,256 Gr. Kohlensäure und 0,035 Gr. Wasser, oder 21,82 p. C. Kohlenstoff und 1,21 p.C. Wasserstoff.

II. 0,302 Gr. gaben 0,243 Gr. Kohlensäure und 0,033 Gr. Wasser, oder 22,27 p.C. Kohlenstoff und 1,21 p.C. Wasserstoff.

Zur Bestimmung des Bromgehaltes wurde das Bromaniloïd mit Aetzkalk gemengt, in einer Verbrennungsröhre geglüht, über die schwärzliche Masse zur Verbrennung der Kohle atmosphärische Luft geleitet und die weisse Masse dann nach dem Auflösen in Salpetersäure gefällt. Auf diese Weise gaben:

I. 0,198 Gr. Bromaniloïd 0,339 Gr. Bromsilber, welche 0,14234 Gr. oder 71,89 p.C. Brom entsprechen.

II. 0,226 Gr. Bromaniloïd gaben ferner 0,386 Gr. Bromsilber, oder 0,16207 Gr. = 71,71 p.C. Brom.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,357 Gr. Bromaniloïd 13,3 Cb.C. Stickstoff bei 0° und 976 M.B., eine Menge, welche 0,01686 Gr. oder 4,72 p.C. Stickstoff entspricht.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für das Bromaniloïd die Formel:

$$C_{12}H_8Br_6N_2.$$

				Gef.	
C_{12}	=	900,00	22,16	21,82	22,27
H_8	=	49,92	1,23	1,21	1,21
Br_6	=	2934,92	72,25	71,89	71,71
N_2	=	177,04	4,36	4,72	
		4061,88	100,00	99,64	99,91.

Nach dieser Formel hat sich das Bromaniloïd aus dem Anilin ganz einfach dadurch gebildet, dass 6 At. Wasserstoff gegen 6 At. Brom ausgetauscht worden sind, während gleichzeitig 6 andere At. Brom mit dem ausgeschiedenen Wasserstoffe zu Bromwasserstoffsäure sich verbunden haben. Dass die Zersetzung in der That vor sich geht, habe ich noch direct durch die Menge des aus einer bestimmten Menge Anilin erhaltenen Bromaniloïds controlirt. 0,077 Gr. oxalsaures Anilin (von derselben Bereitung, welche mir früher zur Analyse gedient hatte) gaben 0,178 Gr. Bromaniloïd; nach der Berechnung aber hätten daraus 0,183 Gr. erhalten werden müssen. Beim Trocknen des Präparates hatte ein Verlust stattgefunden, indem zugleich mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge Bromaniloïd durch das dreifache Papier gegangen war, in welches ich das Filter eingeschlagen hatte und auf dem es sich in sehr feinen Nadeln wiederfand; es war daher eine grössere Uebereinstimmung des Experiments mit der Rechnung nicht zu verlangen, und es ergiebt sich daraus auf das Bestimmteste, dass die Zersetzung auf obige Weise stattgefunden hat, ohne Bildung irgend eines Nebenproductes in erheblicher Menge.

Versuchen wir nun aus dieser Zersetzung einen Schluss auf die Gruppirung der Atome im Anilin zu ziehen, so liegt die Ansicht ganz nahe, dass die durch das Brom auf eine so leichte Weise verdrängbaren 6 At. Wasserstoff darin auf eine andere Weise gebunden seien als die übrigen 8 At. Trennen wir aber den Wasserstoff in der Formel auf die durch die Substitutionstheorie eingeführte Bezeichnungsweise, so erhalten wir für das Anilin die Formel $C_{12}H_8H_6N_2$, oder den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_8$ + Ammoniak. Diese Formel für das Anilin, auf welche wir hier durch eine Thatsache geführt werden, ist aber dieselbe, welche vor Kurzem von Marchand dafür aufgestellt worden ist bei Gelegenheit von Betrachtungen über die

Natur der Pikrinsalpetersäure *); indem Marchand in dieser Säure und dem Anilin den gemeinsamen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_6$ annimmt, schreibt er die basischen Eigenschaften des Anilins dem mit jenem Kohlenwasserstoffe verbundenen, oder, um mich eines neuern Ausdruckes zu bedienen, copulirten Ammoniak zu, und die Umwandlung des Anilins in Bromaniloïd ist in der That ganz geeignet, dieser Ansicht zur Stütze zu dienen. Durch das Austreten der 6 At. Wasserstoff hat das Anilin alle basischen Eigenschaften verloren, welche es in so hohem Grade besitzt, und ist in einen indifferenten Körper umgewandelt worden; die 6 At. Wasserstoff mussten also nothwendig an der Ursache der basischen Eigenschaften einen wesentlichen Antheil haben, und was könnte da wohl natürlicher sein, als sie in Verbindung mit dem Stickstoffe als Ammoniak anzunehmen? Um consequent zu sein, müssten wir nun allerdings auch das Bromaniloïd als eine binäre Verbindung, und zwar von dem unveränderten Kohlenwasserstoffe mit Bromstickstoff, betrachten, eine solche Betrachtungsweise aber steht, wie unwahrscheinlich sie auch erscheinen mag, wenigstens mit der Erfahrung nicht im Widerspruche. Wir kennen mit Bestimmtheit noch keine Verbindung zwischen Brom und Stickstoff, und es kann daher leicht möglich sein, dass sie ganz andere Eigenschaften besitzt als die entsprechende Chlor- und Jodverbindung. Der Umstand, dass es mir bis jetzt durchaus nicht hat gelingen wollen, eine dem Bromaniloïd entsprechende Chlorverbindung hervorzubringen, scheint mir dabei nicht ohne Gewicht zu sein; ich muss mich aber damit begnügen, alles zu Gunsten der obigen Ansicht Sprechende angeführt zu haben, ohne mir eine Entscheidung darüber anmaassen zu wollen, die wir wohl nur von der Zukunft zu erwarten haben.

Ausser der bereits oben angegebenen Bereitungsmethode des Bromaniloïds habe ich noch eine zweite anzuführen, welche in directem Zusammenbringen von Anilin und Brom ohne Gegenwart von Wasser besteht. Eine heftige Einwirkung, begleitet von Wärmeentwickelung, findet dabei statt, das Anilin färbt sich braun, und bald beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dessen Menge sich bei weiterem Bromzusatze

*) Dies. Journ. 1841. Bd. XXIII. S. 366 u. f.

sehr vermehrt und endlich die Flüssigkeit zum Erstarren bringt. Um die Einwirkung des Broms noch weiter zu treiben, muss man nun etwas Alkohol zusetzen, worauf bei abermaligem Zusatze von Brom dasselbe noch immer augenblicklich verschwindet, bis endlich der Geruch nach überschüssigem Brom anzeigt, dass die Einwirkung vollendet ist. Man hat nun einen pulverförmigen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag von grünlich-grauer Farbe erhalten, welcher nichts Anderes als ziemlich reines Bromaniloïd ist, das man nur nöthig hat, von der alkoholischen Flüssigkeit abzufiltriren und mit kaltem Alkohol auszuwaschen, um es in einem Zustande zu erhalten, in welchem es beim Auflösen in Alkohol ohne vorherige Destillation fast farblose Krystalle giebt. Die Bildung des rothfärbenden Nebenproductes, welches dem Bromaniloïd beim Umkrystallisiren hartnäckig anhängt und selbst durch Behandlung der Lösung mit Thierkohle nur schwierig und mit bedeutendem Verluste getrennt worden konnte, scheint demnach auf diesem Wege grösstentheils vermieden zu werden. Es entsteht zwar im Anfange der Einwirkung neben Bromaniloïd und bromwasserstoffsaurem Anilin hier ebenfalls eine gefärbte Substanz, allein sie wird im weitern Verlaufe der Operation wieder zersetzt, und man hat am Ende derselben nur eine grünlich-gelbe Flüssigkeit, welche Producte der Einwirkung des Broms und der gebildeten Bromwasserstoffsäure auf den Alkohol enthält, vermöge deren sie eine nicht unbeträchtliche Menge durch Wasser daraus fällbares Bromaniloïd aufgelöst hat.

Schliesslich muss ich noch darauf aufmerksam machen, dass die Reaction des Bromwassers auf eine Anilinlösung eine vortreffliche Methode zur Analyse der Salze des Anilins an die Hand giebt, welche ich auszubeuten mir vorgenommen habe.

XXX.

Ueber eine vorzügliche Sorte Guano.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. de St. Petersb. T. I. No. 6.)

Der Wunsch, in den Besitz grösserer Mengen von Harnsäure zu gelangen, veranlasste mich gegen Ende des Jahres 1839, der Academie die Bitte vorzulegen, durch Vermittelung des russischen Consuls in Valparaise eine Quantität Guano kommen zu lassen. Die frühere Angabe von einem Harnsäuregehalte von 50 p. C. liess mich darin eine reiche Fundgrube dieses von den Chemikern immer mehr gesuchten Präparates erwarten, und ich wurde deshalb unangenehm überrascht, als Völckel's von Wöhler mitgetheilte Analyse eines Guano nur einen verhältnissmässig geringen Harnsäuregehalt angab. Bei meiner Anwesenheit in Braunschweig im vorigen Herbste hatte ich Gelegenheit, eine kleine Quantität über England dahin gekommenen und als Handelsartikel angebotenen Guano zu sehen, und da dieser sowohl dem Ansehen als auch dem Harnsäuregehalte nach mit dem von Wöhler beschriebenen übereinstimmte, so musste ich glauben, es sei mit dem grossen Gehalte an Harnsäure entweder ein Irrthum, oder ein solcher komme nur ausnahmsweise vor, die zu erhaltende Sendung werde also den gehegten Erwartungen nicht entsprechen.

Desto erfreulicher ist es mir nun jetzt, nachdem diese Sendung angelangt ist, darüber mittheilen zu können, dass dieselbe aus einem ganz andern und zwar viel werthvollern Guano besteht, als der von Wöhler beschriebene; eine kurze Notiz darüber wird deshalb, wie ich hoffe, nicht ohne Interesse sein, um so mehr, da sie vielleicht Veranlassung geben wird, die Lagerstätte des Guano genauer zu untersuchen und die noch nicht hinreichend erledigten Fragen über seine Entstehung ihrer Lösung näher zu bringen.

Der erhaltene Guano, dessen Fundort ich leider nicht angeben kann, bildet dem grössten Theile seiner Masse nach ein trocknes gröbliches Pulver, welchem nur einzelne grössere compacte Stücke beigemengt sind; eine vergleichende Betrachtung zeigt sehr bald, dass die pulverförmige Masse nur durch Zer-

bröckelung der compacten Stücke entstanden ist, wahrscheinlich beim Ablösen am Fundorte, und diese Stücke will ich daher zuerst beschreiben.

Die compacten Guanostücke, welche ich in allen Grössen bis faustgross in der zerbröckelten Masse fand, haben eine gelbbräunliche Farbe und sind aus einer Menge übereinanderliegender Schichten zusammengesetzt, welche man auf dem frischen Bruche auf den ersten Blick erkennt. Selten nur sind diese Schichten horizontal, sondern mehrentheils auf das Mannigfachste verdrückt und wellenförmig; ihre Mächtigkeit ist sehr gering, und ihre seitliche Erstreckung scheint mir, so weit meine Beobachtungen reichen, bei den Stücken mit verdrückten Schichten nicht gross zu sein, indem es mir, bei diesen wenigstens, nicht gelang, sie durch das ganze Stück zu verfolgen, während diess bei den wenigen Stücken mit horizontalen Schichten keiner Schwierigkeit unterliegt.

Der Schichten sind zweierlei wesentlich verschiedene Arten vorhanden; die einen sind von der bräunlich-gelben Farbe des Guano und bestehen ihrer Hauptmasse nach aus harnsaurem Ammoniak, die anderen haben eine schwarzgraue oder dunkelbraune Farbe und bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Thon. Beide Arten von Schichten wechseln unregelmässig mit einander ab und ihr Mengenverhältniss ist ein stets wechselndes. Bei den wenigen Stücken mit horizontalen Schichten, welche ich fand, sind die Thonschichten nicht leicht zu erkennen, und überhaupt sind ihrer darin viel weniger enthalten als in den Stücken mit verdrückten Schichten, in denen auch sie die Verdrückungen zeigen.

Die Thonschichten haben eine viel festere Beschaffenheit als die Schichten des harnsauren Ammoniaks und lassen sich daher leichter zusammenhängend herauspräpariren, woher es denn auch kommt, dass sich in der pulverförmigen Masse eine grosse Menge solcher Schichten in noch unverletztem Zustande vorfindet und man auf diese Weise im Stande ist, etwas genauer ihre Form und Ausdehnung zu erkennen.

Im Allgemeinen nun haben diese Thonschichten eine geringe seitliche Ausdehnung, und man könnte wenigstens einen grossen Theil derselben richtiger als in die Masse des harnsauren Ammoniaks eingelagerte Thonnieren bezeichnen. Bei

der Veränderlichkeit ihres Durchmessers und Umfanges ist es schwierig, Maasse für sie anzugeben, es liegen mir aber eine Menge aus der zerbröckelten Masse herausgesuchte Thonmassen vor, welche ungefähr 1 Linie Dicke und bei 3—6 Linien Breite 8—12 Lin. Länge besitzen, während andere 1—3 Lin. dicke, bis 1½ Zoll lange, gerade, gewundene oder gekrümmte Cylinder bilden, und ausserdem alle möglichen, zwischen diesen beiden Extremen liegenden Formen vorkommen. In den noch unversehrten compacten Guanostücken sind die Thonlagen fast immer viel dünner, zwischen ¼ Lin. Dicke ungefähr und der Dicke eines starken Papieres wechselnd, auch bei weitem bedeutendere Verdrückungen zeigend als jene dickeren Schichten. Diese dünneren Schichten sind aber dadurch auch viel zerbrechlicher, und es ist mir daher nicht gelungen, unversehrte von ihnen zu erhalten, welche jedoch allem Anscheine nach auch keine grössere seitliche Erstreckung als die oben angegebene zu besitzen scheinen. Es ist wohl möglich, dass die compacten Stücke gerade der dünneren Thonschichten wegen der Zerbröckelung entgangen sind, denn es finden sich zwar in der zerbröckelten Masse auch viele Bruchstücke dünner Thonschichten, unter den unversehrten Guanostücken aber keine mit jenen dickeren Thonmassen.

Alle diese Thonschichten oder Massen, oder Nieren, wie man sie nennen will, sind mit einer weisslichen Rinde bekleidet, welche beim frischen Bruche besonders stark von der dunkeln Thonmasse absticht und durch Wasser wenigstens nicht leicht abgespült wird; es besteht dieser Ueberzug aus harnsaurem Ammoniak, und er beweist, wie es mir scheint, auf eine evidente Weise, dass der vorliegende Guano in den Zustand, worin er sich gegenwärtig befindet, nur unter Mitwirkung von Wasser versetzt sein kann, eine Meinung, worauf ich am Schlusse dieser Notiz noch zurückkommen werde.

Die Schichten des harnsauren Ammoniaks haben, wie schon erwähnt, einen viel geringern Zusammenhang als die Thonschichten, und so deutlich erkennbar sie auch bei den unversehrten Guanostücken sind, so zerfallen sie doch beim Zerbröckeln derselben grösstentheils zu einem gröblichen Pulver, woraus der vorliegende Guano zum grossen Theile besteht. Dem Volumen nach bilden die Schichten des harnsauren Am-

moniaks die Hauptmasse der zusammenhängenden Stücke, sie sind jedoch sehr porös und besitzen deshalb ein geringeres spec. Gewicht als die Thonschichten; sie haben einen feinkörnigen Bruch und ein fast krystallinisches Ansehen, lassen jedoch unter dem Mikroskope keine Spur ausgebildeter Krystalle erkennen. Durch Schlämmen lässt sich aus dem zerbröckelten Guano, ohne dass die Thonschichten dabei im Geringsten angegriffen werden, ein Theil des harnsauren Ammoniaks als feines Pulver absondern, bei der chemischen Untersuchung dieses abgeschlämmten Pulvers erkennt man aber, dass dasselbe noch feinzertheilten Thon mechanisch eingeschlossen enthält, welcher sich durch Waschen nicht davon mechanisch trennen lässt, sondern erst beim Auflösen in Alkalien ungelöst zurückbleibt.

In beiden Arten der beschriebenen Schichten, und zwar zuweilen auch in die Thonschichten fest eingeknetet, finden sich kleine Federn, und grössere liegen auch in der zerbröckelten Masse zerstreut. Es finden sich darin ferner kleine runde Körner von der Grösse der Hirsekörner ungefähr, oder nur wenig grösser oder kleiner, welche sich bei der mikroskopischen Untersuchung und Vergleichung unzweifelhaft als Krystalllinsen kleiner Thiere, wahrscheinlich Fische, zu erkennen geben, und als noch viel seltnere Gemengtheile kommen einzelne Rückenwirbel kleiner Fische, höchst selten nur kleine Knochenstückchen und Bruchstücke grösserer Fischknochen vor. Trotz alles mühsamen Suchens in der grossen Menge von einigen Centnern Guano habe ich keine Fischgräten oder Fischschuppen darin auffinden können, dagegen fanden sich noch einige pflanzliche Reste vor, namentlich zerstörte Pflanzenstengel, hin und wieder auch einzelne Samen, und eben so Bruchstücke von Thonschiefer und Quarz mit meist scharfen Ecken und Kanten.

Der so beschaffene Guano besitzt einen starken urinösen Geruch und einen schwach salzigen Geschmack.

So viel über die physische Beschaffenheit dieses Guano, dessen chemische Zusammensetzung ich nun, so weit ich sie zu erforschen für nöthig hielt, angeben will.

Die zerbröckelte Masse des Guano enthält gegen 7 p. C. Feuchtigkeit und verliert gegen 20 p. C. lösliche Bestandtheile, wenn man sie mit dem 50fachen ihres Gewichtes Wasser auslaugt. Man erhält dabei eine weingelbe, sauer reagirende Flüs-

sigkeit, welche, mit Ammoniak versetzt, einen krystallinischen Niederschlag, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, fallen lässt, durch Aetzkali einen deutlichen Ammoniakgeruch erkennen lässt und neben einer gelbbraunen organischen, in die Kategorie des problematischen Extractivstoffes gehörenden Substanz noch schwefelsaure Salze, etwas Chlornatrium und Salmiak, so wie auch phosphorsauren Kalk und harnsaures Ammoniak aufgelöst enthält. Oxalsäure und Harnstoff konnte ich darin nicht auffinden. Alkohol, namentlich kochender, zieht sowohl aus dem Guano selbst, als auch aus dem eingedickten wässrigen Auszuge desselben einen braunen fettartigen Körper aus. Die Mengen der einzelnen Bestandtheile auszumitteln, habe ich unterlassen, weil diess nur ein untergeordnetes Interesse darbietet; dagegen habe ich den Harnsäuregehalt quantitativ bestimmt, weil er fast allein ja den Maassstab für die Güte des Guano abgiebt.

16 Unzen der möglichst gleichförmig gemischten zerbröckelten Hauptmasse des Guano im nichtgetrockneten Zustande gaben, in Aetzkali gelöst und daraus durch Salzsäure gefällt, 7 Unzen 2 Drachmen krystallisirtes, hell bräunlich-gelb gefärbtes Harnsäurehydrat, oder 5 Unz. 7 Drachm. = 37 p. C. wasserfreie Harnsäure. In 2 anderen Versuchen erhielt ich nahe dasselbe Resultat, und es kann dieses daher als der durchschnittliche Harnsäuregehalt, freilich nur der in meinem Besitze befindlichen Menge des Guano, gelten.

Ich habe ferner eins der unversehrten Stücke mit sparsamen Thonlagen, 200 Gran an Gewicht, eben so behandelt und daraus 140 Gran krystallisirtes Harnsäurehydrat oder 118 Gran = 59 p. C. wasserfreie Harnsäure erhalten.

Das abgeschlämmte Pulver endlich gab von 130 Gr. 100 Gr. Harnsäurehydrat, oder 82 Gr. = 63 p. C. wasserfreie Harnsäure.

Der Rückstand von allen diesen Versuchen bestand grösstentheils aus Thon, welcher sich, wahrscheinlich seines Gehaltes an phosphorsauren Erdsalzen und organischer Materie wegen, ziemlich leicht absetzte. Die geklärte Flüssigkeit, welche das 50- bis 60fache vom Gewicht des Guano betrug, liess beim Vermischen mit Säure zuerst die Harnsäure als voluminösen flockigen Niederschlag fallen, dieser zog sich jedoch bald an einzelnen Stellen zu Krystallen zusammen, und nach einigen

Stunden schon war er gänzlich in körnige Krystalle verwandelt. Es eignet sich demnach dieser Guano ganz vorzüglich zur Gewinnung von Harnsäure, und ich bedaure deshalb, nicht angeben zu können, welche der 3 von Rivero erwähnten Sorten derselbe ist; wahrscheinlich ist es jedoch, dass es der sogenannte *weisse* Guano ist.

Fragen wir nun, wie der so beschaffene Guano gebildet worden ist, so lässt sich diese Frage zwar aus Obigem keineswegs mit Sicherheit beantworten, allein es lassen sich doch einige Folgerungen ziehen, auf welche ich nur noch kurz hindeuten will.

Wenn schon im Ganzen das sehr geringe Vorkommen organischer Reste und die dem harnsauren Ammoniak eingelagerten Thonmassen schliessen lassen, dass der vorliegende Guano an seinem jetzigen Fundorte nicht in dem Zustande, wie er sich findet, von Seevögeln als Excremente niedergelegt sei, wenn ferner der bedeutende, nur erst beim Auflösen erkennbare Thongehalt des abschlämmbaren pulverförmigen harnsauren Ammoniaks darauf hinweist, dass dieses Pulver nicht in diesem Zustande in den Harnwerkzeugen der Vögel gebildet sei, sondern vielmehr einen Aufenthalt desselben in mit aufgeschwemmtem Thone reichlich versehenem Wasser beurkundet, so spricht auch noch der den Thonschichten fest anhaftende Ueberzug aus harnsaurem Ammoniak deutlich dafür, dass Wasser bei der Entstehung dieses Guanolagers mitgewirkt haben müsse. Es würden sich darüber gewiss eine Menge Hypothesen aufstellen lassen, welche wohl ohne Anschauung der Oertlichkeit eben so schwierig zu beweisen als zu widerlegen sein möchten; bis wir aber etwas Näheres von Augenzeugen darüber erfahren, sei es mir erlaubt, eine sich mir aufdrängende Ansicht auszusprechen, welcher es wenigstens nicht an Wahrscheinlichkeit fehlt.

Das Phänomen der Ebbe und Fluth ist es, welchem ich einen Antheil an der Bildung des Guanolagers zuschreiben möchte, von dem ich einen gewiss nur sehr kleinen Theil besitze. Nehmen wir ein thoniges Gestade an, welches die Fluth überschwemmt, die Ebbe dagegen trocken lässt, hinter demselben aber ein Wasserbecken, bis zu dem die Fluth sich erstreckt, und Schaaren von Seevögeln, welche diese Küste zur

Zeit der Ebbe besuchen, und alle Bedingungen sind, wie mich dünkt, gegeben. Durch die von der Fluth zurückgelassenen Fische und anderen Seethiere werden die Seevögel angelockt, sie nehmen ihre Nahrung ein und entledigen sich ihres Ueberflusses, wobei sie zugleich den thonigen Boden auflockern. Während diess geschieht, brennt die tropische Sonne auf den Thonboden, und indem sie ihn auf seiner Oberfläche trocknet, zerreisst er mannigfach und blättert sich ab; nun kommt die Fluth wieder und führt diese losen Thonblätter nebst den ihnen aufliegenden Excrementen mit sich fort. Auf dem Wege zum Bassin findet der Abschlämmungsprocess der Excremente statt, und während die leichteren organischen Reste derselben nicht Zeit haben, zu Boden zu sinken, und dem abfliessenden Wasser wieder folgen, haben sich das schwerere harnsaure Ammoniak und die Thonschichten bereits zu Boden gesetzt. Bei einiger Tiefe wird das Bassin im Grunde durch die Fluth nicht, oder nur selten aufgerührt werden, und dort kann sich also zwischen dem lose aufeinandergehäuften Gemenge eine Auflösung des harnsauren Ammoniaks bilden, welche später beim Trocknen die Thonstücke mit ihrer weissen Rinde überzieht und eben so das pulverförmige harnsaure Ammoniak sowohl unter sich als auch mit dem ihm bis dahin wahrscheinlich nur lose aufliegenden feinvertheilten Thone fester vereinigt. Der Gehalt des Guano an löslichen Bestandtheilen steht damit nicht im Widerspruche, denn wenn der Harn der Seevögel überhaupt nur, ähnlich wie bei den Schlangen, in concreter Form ausgesondert wird, also concretes harnsaures Ammoniak enthält, so wird das Seewasser auf einem kurzen Wege nicht im Stande sein, demselben viel von seinen löslichen Bestandtheilen zu entziehen, und sein baldiges Niedersinken in dem Bassin verhindert die nachherige Auslaugung. Leider kenne ich die Excremente der Seevögel nicht aus eigener Anschauung, um daran einen Prüfstein für die ausgesprochene Ansicht zu legen, und ich muss diess daher anderen Beobachtern überlassen.

XXXI.

Ueber die Einwirkung des Kali's auf das Kupferoxyd, das Kupferoxydul, das Eisenoxyd und das Silber.

Von

A. CHODNEW aus St. Petersburg.

In allen Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, dass das Kupferoxyd im Kali unauflöslich sei. So sagt z. B. Berzelius, das Kupferoxyd werde leicht und mit Wärmeentwickelung von den Säuren aufgelöst, aber *kaustisches Kali* oder Natron *lösen es nicht auf dem nassen Wege auf*; werden dagegen sowohl diese Alkalien als die alkalischen Erden damit bis zum Glühen erhitzt, so verbinden sie sich damit und die Verbindung ist grün oder blau. Das Kupferoxyd treibt auf diese Weise die Kohlensäure in der Glühhitze aus den kohlensauren Alkalien aus*). *Diese Verbindungen werden vom Wasser zersetzt, welches das Alkali ohne allen Kupfergehalt auszieht und das Kupferoxyd zurücklässt (B. III. S. 305).* Mitscherlich sagt, dass die Kupfersalze durch eine Kaliauflösung hellblau gefällt werden, und dass *der Niederschlag sich nicht in einem Ueberschusse derselben auflöst (Lehrb. Bd. II. S. 192).*

Dasselbe findet man bei Graham, Dumas und bei Anderen. Nur Gmelin sagt, dass, nach Proust, *das Kupferoxyd durch einen Ueberschuss von Kali aufgelöst werde,*

---

*) Bekanntlich ist diese Eigenschaft des Kupferoxyds, die Kohlensäure z. Th. aus dem kohlensauren Kali auszutreiben, von einigen Personen, namentlich v. Fellenberg, bestritten worden. Es war zu vermuthen, dass es allein die zu geringe Hitze ist, welche angewandt wurde, wenn der Versuch ein anderes Resultat gab als das, welches Berzelius anführt. Dumas (d. Journ. XXVII. 337) hat die Angabe von Berzelius in soweit bestätigt, indem er gezeigt hat, dass Kohlensäure von dem kohlensauren Kali ausgetrieben werde, fand jedoch nicht die Hälfte, sondern nur ein Viertel. Auch hier ist vermuthlich die geringere angewandte Temperatur die Ursache der Abweichung. Selbst über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge fand ich beim Glühen eines völlig wasserfreien Gemenges von Kupferoxyd mit kohlensaurem Kali einen Gewichtsverlust, welcher freilich nur gering war, aber hinreichend, um deutlich beobachtet zu werden.

aber dass die Auflösung, durch eine grosse Quantität von Wasser verdünnt, wieder einen Niederschlag fallen lasse.

Da ich in meinen analytischen Arbeiten mit Kupferoxyd zu thun hatte und zu bemerken Gelegenheit fand, dass das Kupferoxyd durch einen Ueberschuss von Kali aufgelöst werde, so glaubte ich eine ganz neue Eigenschaft dieser Substanz wahrzunehmen. Aber diese Eigenschaft, wie ich mich nachher überzeugte, ist schon beinahe seit 40 Jahren bekannt, ist jedoch der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen.

Roloff spricht ganz bestimmt von dieser Eigenschaft des Kupferoxyds, indem er sagt: „Eine salpetersaure Auflösung von reinem Kupfer wurde durch eine, der in den genannten Versuchen an Mächtigkeit gleiche, gänzlich kohlensäurefreie Kalilauge zersetzt und schnell geschüttelt. Die abfiltrirte, ätzendes Kali im Ueberschusse enthaltende Flüssigkeit hatte ebenfalls eine Lilasfarbe angenommen und gab durch Prüfung mit Schwefelwasserstoff und blausaurem Kali den Kupfergehalt deutlich zu erkennen."

„Durch diesen Versuch wurde gegen die gewöhnlichen Angaben bewiesen, dass Kupfer zum Theil auch in gänzlich kohlensäureleerem Kali auflöslich ist, wenn es nur frisch niedergeschlagen mit letzterem in Berührung gebracht wird." (*Gehlen's Neues allgemeines Journal der Chemie, Bd. VI. S. 440.*) Proust und Berthollet haben auch denselben Gegenstand berührt, aber ihre Meinungen darüber sind so widersprechend, dass man daraus nichts schliessen kann. Jener schreibt *die Eigenschaft, das Kupferoxyd aufzulösen, nur dem kohlensauren Kali zu* (*in demselben Journal Bd. VI. S. 289*), dieser aber sagt, dass durch reines Kupferoxydhydrat gefärbtes Kali das Gesetz fast aller Verbindungen der Oxyde mit Alkalien befolge, dass *die Auflösung durch blosses Wasser zersetzt werde und blaues Hydrat fallen lasse* (*dasselbe Journ. und derselbe Bd. S. 562*).

Doch, wie wir es gleich unten sehen werden, hat weder der Eine noch der Andere völlig recht. Vauquelin spricht nur vom Kupferoxyd, das immer in sehr geringer Menge bei Analysen im Kali zurückbleibt (*Scherer's Allgem. Journ. der Chemie, B. III. S. 338*). Von derselben zurückbleibenden Quantität des Kupferoxyds bei Fällung sehr concentrirter Auf-

lösungen spricht auch H. Rose im zweiten Bande des *Handbuchs der analytischen Chemie (S. 155)*.

Ich habe Folgendes gefunden.

Ein Stück Kalihydrat wurde in einem Tiegel von chemisch reinem Kupfer bei der Glühhitze und dem Zutritte der Luft ungefähr 10 Minuten lang geschmolzen. Die geschmolzene Masse war dunkelblau gefärbt und bewahrte nach dem Erkalten beinahe dieselbe Farbe, nur wurde die Oberfläche etwas grün. Also nach der allgemeinen Theorie wird hier das Kupfer des Tiegels auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers, das mit dem Kali gebunden ist, oxydirt, es bildet sich Kupferoxyd, welches sich mit dem Kali verbindet. Ich glaube aber, dass sich in diesem Falle nicht *Kupferoxyd*, sondern *Kupferoxydul* auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers bildet und das Kupferoxydul sich durch den Sauerstoff der Luft in Kupferoxyd verwandelt; denn ohne Zutritt der Luft bekommt man kein Oxyd, sondern nur Oxydul. Die geschmolzene und abgekühlte Masse wird nicht, wie man gewöhnlich angiebt, durch Wasser ganz in Kalihydrat und Kupferoxyd zersetzt; eine nicht unbedeutende Quantität von Kupferoxyd wird aufgelöst und färbt die Auflösung bläulich, so dass diese Auflösung eben so wie die des Kupfers in Ammoniak aussieht, und man mag so viel wie man will Wasser hinzusetzen, die Auflösung bleibt immer klar; das abgeschiedene Kupferoxyd ist zuerst schwarz, wird aber, wenn es etwas gestanden hat, braun. Man bemerkt dabei eine Erscheinung, die schwer zu erklären ist, nämlich, wenn man die Auflösung sogleich nach dem Uebergiessen durch Wasser filtrirt, so bewahrt sie immer die blaue Farbe und das Kupferoxyd bleibt aufgelöst; wenn man aber die Auflösung mit dem ausgeschiedenen und ungelösten Kupferoxyd stehen lässt, so wird sie nach einigen Tagen ganz farblos und enthält kein Kupferoxyd. Vielleicht ist die Verwandtschaft des Kali's und des Kupferoxyds so schwach, dass schon die Gegenwart von dem letzten die Verbindung zu zerlegen vermag, oder es ist ein anderer Grund dafür vorhanden.

Das Kupferoxyd und das Kupferoxydul, in silbernem Tiegel mit Kali geschmolzen, geben dieselben Erscheinungen. Derselbe Versuch wurde mehrmals wiederholt und das Resultat war immer dasselbe.

Man muss nur dabei bemerken, dass, je länger man Kali mit Kupferoxyd oder überhaupt mit Kupfer schmilzt, desto mehr Kupferoxyd aufgelöst wird. Obgleich das verwandte Kali nur eine Spur von Kohlensäure enthielt und obgleich kohlensaures Kali durch Schmelzen mit Kupferoxyd zersetzt werden musste, so glaubte ich doch, dass man die Eigenschaft, das Kupferoxyd aufzulösen, dem kohlensauren Kali zuschreiben dürfte. Deshalb habe ich selbst reines Kali durch Auflösen des Kali's in Alkohol bereitet und dieses zu demselben Versuche verwandt; aber das Resultat blieb immer dasselbe.

Um von der aufgelösten Quantität des Kupferoxyds einen Begriff zu bekommen, habe ich das Gewicht desselben in zwei verschiedenen Auflösungen bestimmt. In einer Auflösung, welche 12,7 Kalihydrat enthielt, habe ich 0,0735 Gr. Kupferoxyd und in der andern, die 11,6 Kalihydrat enthielt, 0,058 Gr. gefunden. Man ersieht, dass die Mengen von Kali und Kupferoxyd nicht proportional sind und dass in dem ersten Falle mehr von Kupferoxyd, als in dem letzten, aufgelöst ist (in Verhältniss mit dem Gewichte des Kali's). Aber das hängt, wie ich schon oben erwähnt habe, blos von der Dauer des Glühens ab.

Chlorwasserstoffsäure, in einer solchen Quantität zur Auflösung hinzugesetzt, dass die letztere alkalisch bleibt, giebt einen weissblauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der durch Kochen dunkelbraun wird; in der Auflösung bleibt aber, wie gewöhnlich bei concentrirten Salzlösungen, etwas vom Kupferoxyd zurück. Einige der hauptsächlichsten Reagentien wirken auf diese alkalische Auflösung etwas schwächer als auf die sauren Auflösungen; andere äussern gar keine Wirkung, bevor die Auflösung sauer gemacht worden ist.

Ferner habe ich gefunden, dass, wenn man zu einer Auflösung des schwefelsauren oder salpetersauren Kupferoxyds, oder des Kupferchlorids, Kaliauflösung in grossem Ueberschusse hinzusetzt, der zuerst gebildete Niederschlag nachher ganz aufgelöst wird und die Auflösung eine bläuliche Farbe besitzt. Dabei sind einige Vorsichten anzuwenden. 1) Die Auflösungen von Kupfersalz und Kali dürfen nicht heiss sein, sonst wird sogleich braunes Kupferoxyd gebildet, welches viel schwerer als Kupferoxydhydrat in Kali auflöslich ist; 2) die Auflösung von Kupferoxydsalz muss verdünnt sein, in entgegengesetztem

Falle wird die Auflösung durch Bildung von Kalisalz so heiss, dass hier sich auch braunes Kupferoxyd bildet. Die aufgelöste Quantität des Oxyds ist in diesem Falle viel geringer als die durch Glühen erhaltene. 0,13 Gr. Kupferoxyd brauchen etwas mehr als 50 Gr. Kalihydrat, um aufgelöst zu werden. Die Auflösung wird durch Kochen nicht im mindesten getrübt, wird sogar noch klarer. Der Ueberschuss von Wasser schlägt nicht, wie Proust angiebt, das Kupferoxyd nieder. Es ist wahr, dass die Menge Kali, die man braucht, um Kupferoxyd aufzulösen, im Verhältnisse mit dem letzten sehr bedeutend ist und dass, wenn man früher, als das gebildete Kupferoxydhydrat sich vollständig auflöst, zu kochen anfängt, sich ein brauner Niederschlag bildet; nichtsdestoweniger aber ist Kupferoxydhydrat in Kali auflöslich. Und nicht blos das Kupferoxydhydrat, sondern selbst das geglühte Kupferoxyd löst sich durch fortdauerndes Kochen in Kali auf. Je mehr die Kaliauflösung concentrirt ist, desto leichter und mehr wird von Kupferoxyd aufgelöst.

Wenn man Kali in kupfernem Tiegel schmilzt und dasselbe vor dem Zutritte der Luft schützt, so bekommt man nach dem Abkühlen des Tiegels eine rothe Masse, die, durch Wasser zersetzt, Kupferoxydul als ein ziegelrothes Pulver giebt; es bleibt aber etwas von dem letzten in Kali aufgelöst.

Das Kupferoxydul wird auch durch Kochen im Ueberschusse von Kali aufgelöst. Diesen Versuch habe ich mit frisch niedergeschlagenem und mit geglühtem Kupferoxydul gemacht und in beiden Fällen dasselbe Resultat erhalten.

Die Auflösung ist farblos, wird durch Schwefelwasserstoff braun und giebt, wenn sie gestanden hat, einen Niederschlag von Schwefelkupfer.

Auch das Eisenoxyd ist in Kali ein wenig auflöslich: ich habe mich davon durch sehr viele Versuche überzeugt. Diese Versuche wurden auf zwei Weisen angestellt: 1) frisch bereitetes Eisenoxydhydrat wurde ungefähr eine Stunde lang in einer Platinschale mit Kaliauflösung gekocht; 2) ich schmelzte bei der Glühhitze Kali in einem eisernen Tiegel und übergoss die geschmolzene und abgekühlte Masse mit Wasser. In beiden Fällen fand

ich immer etwas Eisenoxyd aufgelöst. Die Auflösung war beinahe ganz farblos und hatte nur einen Stich in's Gelbliche.

War geglühtes Eisenoxyd angewandt worden, so löste sich dieses nicht auf. Eben so wenig nahm eine verdünnte Kalilösung etwas frisch gefälltes Eisenoxydhydrat auf, so dass man zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd auch ohne Gefahr das frisch gefällte Gemenge beider mit verdünntem Kali behandeln kann.

Endlich glaubt man fast allgemein, dass das Silber durch Glühen und Schmelzen mit Kali nicht angegriffen werde. Jedoch sagt Berzelius, dass *das Silber bei der Glühhitze besser als andere Metalle*, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von kaustischen Alkalien *widerstehe (B. III. S. 262)*. Aber wenn es *besser widersteht*, so bedeutet diess nicht, dass das Silber ganz unangegriffen vom Kali bleibt. In der That habe ich gefunden, dass, wenn man in einem Tiegel von reinem Silber Kali ungefähr 10 Minuten lang schmilzt, man eine gelbliche geschmolzene Masse erhält, welche, abgekühlt mit Wasser übergegossen, ein schwarzes Pulver von Silberoxyd und metallischem Silber giebt; die Auflösung enthält aber keine Spur von dem Metalle.

XXXII.

Ueber die Einwirkung des Schwefels auf das Kupferoxyd in der Hitze.

Von

MAX JORDAN in Berlin.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Schwefel und Kupferoxyd erhält man, je nachdem von dem einen oder dem andern Bestandtheile mehr oder weniger angewandt worden ist, ganz verschiedene Zersetzungsproducte.

Wir wollen zuerst untersuchen, was beim Erhitzen einer verhältnissmässig geringen Menge von Kupferoxyd und eines Ueberschusses von Schwefel entsteht. Zu diesem Zwecke wurde in einer kleinen Glasretorte ein Gemisch von Schwefel

und 0,545 Gr. Kupferoxyd erhitzt; es bildeten sich dabei 0,22 Gr. schwefliger Säure. Der schwarze Rückstand in der Retorte (der vom überschüssigen Schwefel durch Abdestilliren befreit war) zeigte keine Spur eines auflöslichen Kupfersalzes und ergab sich bei weiterer Behandlung als aus reinem Schwefelkupfer bestehend.

Berechnen wir nun die Menge der schwefligen Säure, die sich aus 0,545 Gr. Kupferoxyd bilden kann, so finden wir, dass sie mit der oben angegebenen Menge übereinstimmt, woraus denn folgt, dass bei diesem Versuche aller Sauerstoff des Kupferoxyds unter Bildung von Schwefelkupfer zur Erzeugung von schwefliger Säure verwandt wird.

$$\begin{array}{ll} 2\,Cu + 2\,O & \\ 2\,S \quad\; S & \\ \hline 2\,SCu \quad SO_2. & \end{array}$$

Es zersetzen sich also 2 At. Kupferoxyd und 3 At. Schwefel, oder 100 Th. Kupferoxyd und 60,87 Schwefel vollständig zu Schwefelkupfer und schwefliger Säure.

Wendet man wenig Schwefel und einen grossen Ueberschuss von Kupferoxyd an, so folgt leicht, dass der Schwefel in der grossen Menge des ihn umgebenden Kupferoxyds hinreichend Sauerstoff verfinden wird, seine höchste Oxydationsstufe, die Schwefelsäure, zu bilden, welche sich mit dem Kupferoxyd vereinigt; es wird hierbei aller Schwefel oxydirt, es bleibt nichts zurück, um sich mit dem reducirten Kupferoxyd verbinden zu können, woraus denn auch folgt, dass sich dieses nicht in metallisches Kupfer, sondern nur in Kupferoxydul verwandeln kann. — Diese Resultate gab nun auch ein mit 0,33 Gr. Schwefel und einer verhältnissmässig grossen Menge Kupferoxyd angestellter Versuch; es entwickelte sich beim Erhitzen nicht eine Spur schwefliger Säure; die rothbraune zurückgebliebene Masse gab beim Auslaugen in schwefelsaurem Kupferoxyd die ganze Menge an Schwefelsäure, welche sich aus der angewandten Menge des Schwefels bilden konnte; im Rückstande zeigte sich nur Kupferoxydul und Kupferoxyd und kein Schwefelkupfer. — Es hatte also folgende Zersetzung stattgefunden:

$$\begin{array}{l} 1\dot{C}u + 6Cu + 3O + 3O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad S \\ \hline 1\dot{C}u \qquad\qquad + 1\dddot{S} \\ \hline \qquad 3\dot{C}u, \end{array}$$

woraus also folgt, dass sich 1 At. Schwefel und 7 At. Kupferoxyd, oder 100 Th. Schwefel und 1724,8 Kupferoxyd vollständig zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul zersetzen würden. Erst wenn auf das Gemenge eine so bedeutende Glühhitze einwirkte, dass sich das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd zersetzte, würde sich in dem letztern Falle schweflige Säure entwickeln. Dazu bedarf es jedoch bekanntlich einer ausserordentlich hohen Temperatur. Daher bildet sich auch bei der organischen Analyse schwefelhaltiger Verbindungen nicht häufig schweflige Säure. Enthält die Verbindung fertig gebildete Schwefelsäure oder eine andere Oxydationsstufe des Schwefels, so kann diese wohl in der Hitze durch die Gegenwart der organischen Substanz zu schwefliger Säure reducirt und als solche mit der Kohlensäure fortgeführt werden. Uebrigens bildet sich bei genauer Anwendung der als nothwendig erforderlichen berechneten Mengen sowohl im ersten Falle eine sehr geringe Spur von schwefelsaurem Kupferoxyd und im letztern eine eben so geringe Menge von Schwefelkupfer, was offenbar daher rührt, dass das Gemenge in beiden Fällen nicht innig genug gemacht werden kann, um nicht diese geringe Bildung zufälliger Producte herbeiführen zu können. Es kann daher auch durch Glühen von Schwefel mit Kupferoxyd nicht ganz reines Kupferoxydul erhalten werden, welches sonst eine sehr wohlfeile Methode sein würde.

Nachschrift. Vor 6 Jahren gab ich als eine einfache Darstellungsweise reiner schwefliger Säure die Methode an, Schwefel mit Kupferoxyd zu erhitzen (*Poggend. Ann. XLII. 144*). Es wurde mir vor einiger Zeit mitgetheilt, dass dieses Verfahren einem sehr geschickten Chemiker nicht geglückt sei, weshalb ich Hrn. Jordan aufforderte, den Grund der Verschiedenheit der Resultate aufzusuchen; ich habe mich davon überzeugt, dass die vorstehenden Angaben völlig richtig sind, daher jene Differenz sehr einfach zu erklären ist. R. F. Md.

XXXIII.

Wirkungen des Lichtes.

In der Sitzung der Berliner Academie vom 31. October las Herr Poggendorff eine vom Herrn Prof. Moser zu Königsberg eingesandte Notiz, *enthaltend neue Thatsachen zur Erweiterung der von diesem Physiker gemachten und in den Annalen der Physik und Chemie, 1842. No. 6, 8 und 9 ausführlich beschriebenen Entdeckungen der Wirkungen des Lichtes auf alle Körper, des latenten Lichtes und der unsichtbaren Lichtstrahlen.*

Specieller Gegenstand dieser Notiz ist zuvörderst die Frage, in wiefern die merkwürdigen Wirkungen, welche benachbarte Körper selbst in vollständiger Dunkelheit auf einander ausüben, etwa von Wärmestrahlen herzuleiten seien. Herr Prof. Moser spricht sich hierüber folgendermaassen aus:

„Wenn auch die Existenz von Lichtstrahlen, die jeder Körper aussendet, wie er Wärme strahlt, wenn ferner der Antheil, den das Licht an der Aenderung des Aggregatzustandes der Körper in ähnlicher Weise wie die Wärme nimmt, die beiden Kräfte nahe bringt, so scheint mir doch das Detail der Beobachtungen eine Identität beider entschieden zurückzuweisen; denn

1) gehört es zu der bekannten Eigenthümlichkeit der Wärme, sich nach allen Seiten hin zu verbreiten, sowohl nach aussen, als innerhalb der Substanz selbst, in der sie erregt worden. Nichts von dieser Verbreitung zeigt die andere Kraft. Es geht diess schon aus den scharfen Umrissen der Daguerre'schen Bilder hervor, fast entscheidender jedoch noch aus Versuchen, die ich in dieser Beziehung angestellt. Es ist bekannt, dass die Silberplatten, wie sie zu den gewöhnlichen Versuchen angewandt werden, eine sehr dünne Schicht Jodids an ihrer Oberfläche erhalten, deren Dicke Dumas zu noch nicht einem Milliontheil eines Millimeters anschlägt. Eine solche Platte wurde seit dem 1. Februar beständig im Tageslicht erhalten und, so oft es anging, in die Sonne gelegt. Als hierauf am 30. Juni die Platte leicht abgerieben wurde, zeigte sie sich noch gegen das Licht empfindlich, und somit hatte die anhaltende Wirkung der Sonne im verflossenen Sommer die geringe Schicht

Jodids nicht einmal durchdringen können. Andere Platten sind 7 bis 8 Male so behandelt worden und haben immer noch empfindliches Jodsilber gezeigt.

2) Wenn man die Vertheilung der Wärme im Spectrum der Sonne betrachtet, so ist an eine Identität von Licht und Wärme nicht wohl zu denken, denn gerade in demjenigen Theile des Spectrums, wo die Wärme am grössten ist, in der Nähe des Roth, ist die Wirkung der Lichtstrahlen auf das Silberjodid, so wie wahrscheinlich auf den grössten Theil der übrigen Körper, am schwächsten. Ich habe zwar beweisen können, dass die rothen Strahlen wie alle übrigen wirken und also z. B. das Jodid zu schwärzen vermögen; allein sie verlangen dazu eine verhältnissmässig sehr grosse Zeit. Hierüber wird folgender Versuch Aufschluss geben. Eine Silberplatte wurde jodirt und noch ausserdem den Chlorjoddämpfen ausgesetzt, so dass ihre Oberfläche gegen das Licht sehr empfindlich wurde; hinter einem lebhaft rothen Glase brachte ich sie hierauf in eine *Camera obscura*, welche auf Häuser in der Sonne gerichtet war. Nach drei Tagen zeigte die Platte ein (negatives) Bild; allein es war schwach entwickelt, so schwach als es ohne rothes Glas, also durch die blauen und violetten Strahlen, in 3 Minuten zu erlangen gewesen wäre. Dass die rothen Strahlen eine eben so geringe Wirksamkeit auf reines Silber u. s. w. äussern, habe ich schon früher gezeigt.

3) Eine kleine *Camera obscura* mit einer Linse von nur 7 Linien Oeffnung wurde auf den Mond gerichtet, und eine jodirte und dem Chlorjod ausgesetzte Platte in den Brennpunct gebracht. Nachdem der Mond hindurchgegangen, wurde die Platte, wie gewöhnlich geschieht, in die Quecksilberdämpfe gehalten und zeigte ein starkes, gutes Bild der Mondesbahn. Der Versuch ist zu verschiedenen Zeiten mit dem Vollmond, mit dem Mond in seinen Vierteln angestellt worden und mit demselben Erfolge. An Wärme ist jedoch bei diesen Versuchen nicht zu denken.

4) Die Wirkung des Lichtes auf alle Körper bietet eine Eigenthümlichkeit dar, von der bei der Wärme nichts vorkommt. Diese letztere wirkt in einer und derselben Art und steigert bei fortgesetzter Einwirkung blos den Effect (der Ausdehnung), den sie gleich anfangs hervorbrachte. Das Licht aber wirkt

nicht einförmig, sondern durchläuft Phasen, welche man am leichtesten bei dem Silberjodid studirt. In der *Camera obscura* empfängt dasselbe zuerst das längst bekannte negative Bild; bei fortgesetzter Wirkung des Lichtes geht das Bild nach meinen Beobachtungen in ein zweites, positives über. Allein auch hiermit hat die Wirkung des Lichtes ihr Ende nicht erreicht. Ich habe es wahrscheinlich gemacht, dass es Bilder noch höherer Ordnung geben müsse, und in neuester Zeit habe ich in der That schon einige Male das dritte Bild erhalten, welches negativ ist, und hoffe auch das vierte zu sehen, welches dann wiederum positiv sein wird.

Eine Folge dieser fortgesetzten Wirkung des Lichtes ist die merkwürdige Thatsache, welche Hr. Prof. Rauch an einem Glase beobachtet hat, das, ohne ihn zu berühren, 14 Jahre über einem Kupferstiche sich befunden hatte. Man sah darauf ein wesentliches Abbild des Kupferstiches. Dergleichen für sich schon ohne Anwendung eines Dampfes oder anderer Hülfsmittel wahrnehmbare Bilder sieht man auch häufig auf den inneren Kapseln von Taschenuhren. Solche Bilder habe ich auf vielen Metallen, Silber, Kupfer, Messing, Neusilber, Zink, Zinn und sogar auf Gold, ferner auf Glas und Porcellan durch die unsichtbaren Strahlen in einigen Tagen entstehen lassen. Auch die gewöhnlichen Lichtstrahlen bringen sie hervor, wenn man dieselben nur in grosser Intensität wirken lässt.

Diese Bilder auf Körpern, welche chemisch sich so schwer verändern, wie Gold, deuten darauf, dass die Wirkung des Lichtes eigenthümlicher Art ist und mit der Wirkung der Wärme nicht zusammenfällt. Anzuführen ist noch, dass die Bilder der eben beschriebenen Art immer leicht abgerieben werden können.

5) Gegen die Identität von Licht und Wärme spricht ferner eine Reihe sehr unerwarteter Thatsachen, welche ich vor einiger Zeit beobachtete. Es fand sich zufällig, dass eine Silberplatte sich gleichmässig jodiren lasse, obgleich sie mit einer Schicht Olivenöles überzogen war. Diess führte zu der Frage, ob auch der Quecksilberdampf eine solche Schicht zu durchdringen vermöchte? Eine Platte, welche die nöthige Zeit in der *Camera obscura* gewesen, wurde also mit Olivenöl befeuchtet und hierauf den Quecksilberdämpfen ausgesetzt; das

Resultat war ein sehr gutes Bild der gewöhnlichen Art. Wenn diess schon auffallend erscheinen muss, so ist Folgendes hierbei doch in höherem Maasse beachtenswerth: das Bild war durch das Oel weiter entwickelt worden und zeigte mehr Detail, als das Bild sonst gehabt haben würde. Der Versuch wurde wiederholt, aber nur die halbe Platte mit Oel befeuchtet. Als sie nunmehr in die Quecksilberdämpfe kam, zeigte die freie Seite ein gutes Bild, die mit Oel überzogene aber schon ein negatives. Das Bild war also in der That weiter vorgeschritten, und ich kann hinzufügen, dass, wenn man Oel auf die angegebene Weise anwendet, die Zeit, welche eine Platte in der *Camera obscura* zu verweilen hat, auf $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ verringert wird.

Es ist mir nichts bekannt, mit dem diese Wirkung des Oeles sich vergleichen liesse, z. B. nicht mit der Wirkung gelber oder rother Gläser, an welche man hierbei wohl denken könnte; denn wenn man die Oelschicht *unmittelbar nach dem Jodiren* anbringt, dann wird die Zeit in der *Camera obscura* sogar auf $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{5}$ reducirt, was durch Strahlen keiner Farbe erreicht werden kann. Ich habe ähnliche Versuche mit Rüböl, Fischthran, Terpentin, Klauenfett und Steinöl angestellt und ähnliche Erfolge erhalten. Auch habe ich mich überzeugt, dass die beiden Wirkungen des Lichtes auf Silberjodid, die Schwärzung und nachherige Entfärbung, durch Anwendung dieser Flüssigkeiten beschleunigt werden.

Nachdem auf diese Art der Einfluss ölartiger Substanzen gefunden worden, wiederholte ich den schon beschriebenen Versuch mit dem Monde. Nunmehr erhielt ich das Bild der Mondesbahn negativ, daher rührend, dass die Strahlen des Mondes jetzt zu kräftig gewirkt hatten.

Wenn man hierzu erwägt, dass die Oele nach Melloni's Versuchen die Wärme in geringem Grade durchlassen, so überzeugen die angeführten Thatsachen, dass die Einwirkung des Lichtes auf eine jodirte Silberplatte nicht von der Wärme abhänge, welche mit dem Lichte gewöhnlich verbunden ist.

6) Endlich möchte ich bemerklich machen, dass es keine Wirkung der Wärme auf das Silberjodid giebt, welche mit der des Lichtes einerlei sei, oder auch nur verglichen werden könnte. Das Licht schwärzt das gelbe Jodid, verwandelt das geschwärzte

wieder in farbiges u. s. f. Die Wärme aber giebt dem Jodid ein milchweisses Ansehen, mag dasselbe farbiges oder geschwärztes gewesen sein. Das Silber ist in diesem Zustande gegen das Licht nur wenig empfindlich und zeigt diess, indem es in der Sonne langsam eine etwas grauere Farbe annimmt.

Es wäre nicht unwahrscheinlich, dass die Wärme auf das Jodid hierbei in der Art wirkte, dass Jod fortgetrieben würde und Sauerstoff an dessen Stelle träte. Wenn diess der Fall ist, so setzen Versuche dieser Art in den Stand, die latente Farbe des Sauerstoffes zu bestimmen, worüber ich mir einige Bemerkungen zum Schlusse erlaube, obgleich sie dem eigentlichen Gegenstande dieser Mittheilung fremd sind.

Wenn man eine jodirte Silberplatte, wie sie aus der *Camera obscura* kommt, erwärmt, so wird die Platte gleichmässig weiss, und das Bild, welches sie trug, ist also nivellirt. Ganz dasselbe tritt ein, wenn das Bild auf der Platte ein sichtbares ist, ein negatives sogar in den höheren Stadien; es verschwindet beim Erwärmen vollkommen. Daraus folgt, dass, wenn hierbei der Sauerstoff gewirkt hat, die Farbe seines latenten Lichtes keine der prismatischen ist. Wenn dagegen unsichtbare Strahlen ein Bild auf dem Silberjodid hervorbrachten, so tritt dasselbe bei der Erwärmung der Platte hervor, obgleich es vorher nicht sichtbar gewesen. Nun bedarf man zu diesen Versuchen des Silberjodids nicht. Man lasse die unsichtbaren Strahlen auf Kupfer oder Messing wirken und erwärme dann bis zum Anlaufen, so wird das Bild ebenfalls zum Vorschein kommen. Dieser Methode bediene ich mich seit einigen Tagen mit Erfolg. Wenn die Veränderung der Farbe eines Metalles beim Anlaufen, wie es gewöhnlich angenommen wird, von einer Oxydation herrührt, so beweisen diese Versuche, dass das latente Licht des Sauerstoffes von einer so grossen Brechbarkeit sei, als das unsichtbare Licht sie zeigt.“

Nach Lesung dieser Notiz wurden folgende, vom Hrn. Prof. Moser zugleich übersandte sehr gelungene Proben hauptsächlich der Wirkung unsichtbarer Lichtstrahlen vorgezeigt.

1) *Eine Mondesbahn*, deren unter No. 3 Erwähnung geschah, aufgenommen mit einer Linse von 15 Mm. ganzer Apertur und 99 Mm. Brennweite. Bei genauer Betrachtung zeigte

sich das Innere der Bahn, wo das Mondeslicht gewirkt hatte, schon schwärzlich.

2) *Ein englisches Wappen*, abgebildet in der Dunkelheit von einem in Holz geschnittenen Stempel auf eine etwa $\frac{1}{6}$ Lin. entfernte jodirte Silberplatte, die darauf gequecksilbert wurde.

3) *Dasselbe Object, auf Neusilber* übertragen, ebenfalls in der Dunkelheit, aber ohne Anwendung von Jod und Quecksilber. Das Bild erscheint beim Behauchen der Platte und ist ein sehr gelungenes.

4) *Ein Bild auf Silber* von einer in Holz geschnittenen Leyer, auch im Finstern erzeugt und durch Quecksilber fixirt. Object und Platte hatten etwa solche Entfernung, dass man von allen Seiten durchsehen konnte.

5) *Ein Bild auf Silber*, eben so dargestellt, Object eine gravirte Zinkplatte; beide Platten lagen nahe an einander, ohne sich zu berühren.

Ausserdem ein mittelst eines Kalkspaths, sonst aber nach Daguerre'scher Weise dargestelltes Doppelbild einer Büste. Beide Bilder waren von gleicher Schärfe.

XXXIV.

Ueber die Stannate.

Berzelius's *Jahresbericht Bd. XXII* enthält hierüber folgende Notiz:

Eine verdienstvolle Arbeit von Moberg *) über die Stannate, wiewohl schon 4 Jahre alt, ist bis jetzt der allgemeinen Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen, weshalb ich hier einen kurzen Auszug daraus mittheilen will. Wasserhaltiges Zinnoxyd, oder richtiger, zinnsaures Wasser, besteht bekanntlich aus $\dot{H} + \ddot{S}n$, und es bildet den Typus für den Sättigungsgrad des Zinnoxyds als Säure.

Das *Kalisalz.* Wird Zinnoxydhydrat in kaustischem Kali aufgelöst und diese Lösung im luftleeren Raume bis zu einer

*) *Dissertatio chemica de stannatibus. Auct. A. Moberg. Helsingfors 1838.*

gewissen grössern Consistenz verdunstet, so schiesst daraus zinnsaures Kali in Krystallen an, abgeleitet aus der primitiven Form eines schiefen rhombischen Prisma's mit sehr spitzen Winkeln, die zuweilen durch Abstumpfungsflächen ersetzt sind. Regelmässige Krystalle werden nur aus einer weniger stark concentrirten Auflösung beim langsamen Verdunsten erhalten. Sie sind farblos, glänzend, schmecken kaustisch alkalisch, lösen sich leicht in kaltem und warmem Wasser, zerfliessen nicht an der Luft, ziehen aber Kohlensäure an. Sie bestehen aus $\dot{K}\ddot{S}n+3\dot{H}$.

Das *Natronsalz* wird auf dieselbe Weise erhalten, aber es krystallisirt schwieriger, weil es leichter löslich ist. Es bildet dann sechsseitige Tafeln, die aus $\dot{N}a\ddot{S}n+3\dot{H}$ bestehen.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird erhalten, wenn man feuchtes Zinnoxydhydrat in kaustischem Ammoniak bis zur völligen Sättigung auflöst und die Lösung in einer Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunstet. Es trocknet zu einer gelblichen gallertartigen Masse ein, die aus $\dot{N}\dot{H}_4+\ddot{S}n_2$ besteht. Es ist also ein Bistannat. Vermischt man eine Lösung von zinnsaurem Kali mit Salmiak, so fällt eine weisse Gallerte nieder, die aber nicht analysirt werden konnte, weil sie beim Waschen aufgelöst wurde.

Das *Barytsalz* wird am besten durch Fällung des Kalisalzes mit Chlorbaryum dargestellt. Es ist ein weisses schweres Pulver, welches aus $\dot{B}a\ddot{S}n+6\dot{H}$ besteht.

Das *Kalksalz*, auf ähnliche Weise hervorgebracht, fällt schwierig nieder. Es ist farblos und $=\dot{C}a\ddot{S}n+4\dot{H}$.

Das *Talkerdesalz* fällt in Gestalt eines Magma's nieder, welches das Filter verstopft und nicht ausgewaschen werden kann. Das *Manganoxydulsalz* fällt ebenfalls farblos nieder, wird aber an der Luft gelb. Das *Zinkoxydsalz* fällt weiss nieder und ist $=\dot{Z}n\ddot{S}n+2\dot{H}$. Das *Bleioxydsalz* fällt weiss nieder, aber in geringer Menge und es scheint grösstentheils in der Flüssigkeit löslich zu sein. Das *Kupferoxydsalz* fällt grün nieder und ist $=\dot{C}u\ddot{S}n+3\dot{H}$. Das *Quecksilberoxydulsalz* fällt gelb nieder, fängt aber bald an, sich in's Grüne zu ziehen, und wird in kurzer Zeit dunkelgrün;

es enthält 5 At. Wasser. Das *Quecksilberoxydsalz* fällt zuerst weiss nieder, wird nachher dunkelgrün und besteht aus $\dot{H}g\ddot{S}n + 6\dot{H}$.

XXXV.

Mineralanalysen.

(Ann. des Mines. 4. Série. T. I.)

1) *Villarsit*, benannt und analysirt von Dufresnoy.

Dieses neue Mineral, in den Eisensteinlagern bei Traverselle in Piemont von Bertrand de Lom entdeckt, kommt in Begleitung von blättrigem Dolomit, Glimmer, Quarz und Eisenoxydoxyduldodekaëdern vor. Es bildet kleine krystallinische Adern, welche unregelmässig durch die Erzgänge laufen und in Höhlungen sich zu Krystallen ausbilden. Der Villarsit ist von grüngelber Farbe, körnigem Bruche, der Textur und Farbe nach gewissen phosphorsauren Kalken von Arendal ähnlich, der Härte jedoch und Halbdurchscheinenheit nach dem Serpentin; er ist ferner leicht zu ritzen und wegen seiner körnigen Structur zerreiblich. Sein spec. Gew. ist 2,975. Die Krystalle rechtwinklige rhombische Prismen.

Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, mit Borax giebt er ein grünes Email, er ist unlöslich in starken Säuren, von verdünnten Säuren wird er wenig angegriffen und kann dadurch von anhängendem Dolomit gereinigt werden.

Seine Analyse gab folgende Resultate:

	1. Analyse.		2. Analyse.		Sauerstoff.		
	1,50 Gr.	p. C.	2,06 Gr.	p.C.			
Kieselerde	0,597	39,40	0,8160	39,61	20,57	20,57	4
Magnesia	0,679	45,33	0,9760	47,37	18,37		
Eisenoxydul	0,065	4,30	0,0740	3,59	0,69	19,73	4
Manganoxydul	0,043	2,86	0,0500	2,42	0,53		
Kalk	0,008	0,54	0,0110	0,53	0,14		
Kali	0,007	0,46	0,0096	0,46	—	—	
Wasser	0,087	5,80	0,1194	5,80	5,14	5,14	1
	1,486	98,69	2,0560	99,78.			

Die hiernach zu bildende Formel würde sein:

$$4\,MgS + aq.$$

2) *Faujasit*, ein neues Mineral, beschrieben von Damour.

An einem Stück Mandelstein vom Kaiserstuhl bemerkte der arquis v. Drée eine Substanz in octaëdrischen Krystallen, elche theils hell und ungefärbt, theils matt auf der Oberfläche, eils aber auch braun und glänzend wie Zirkon oder Diamant ar. Die Krystalle sind in den Blasenräumen des Mandelsteines, elcher von schwarzem Pyroxen durchdrungen ist, vertheilt. e sind zerbrechlich, aber ihr Bruch ist glasig und uneben; e ritzen das Glas sehr schwer, ihr spec. Gew. ist 1,923. In r Röhre erhitzt, verlieren sie, ohne undurchsichtig zu werden, el Wasser, in der Löthrohrflamme blähen sie sich auf und hmelzen zu einem weissen Email. Mit Phosphorsalz zusamengeschmolzen, lösen sie sich völlig auf und die Perle wird beim rkalten milchig. Mit etwas Soda geschmolzen, schäumen sie d geben ein durchsichtiges farbloses Glas; von Salzsäure wern sie zersetzt. Sie sind mit einer andern weissen warzenrmigen Substanz verbunden, welche, bis zum Rothglühen ertzt, weiss wird, vor der Löthrohrflamme ein weisses Email, it kohlensaurem Natron aber ein weisses Glas giebt.

0,3846 Gr. des Minerals in Octaëdern wurden als kleine ücke vorher bei 80° getrocknet, dann in einem verschlossen Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt, wobei sie zwar rchsichtig blieben, aber kleine weisse Puncte, welche der warnförmigen anhängenden Substanz zuzuschreiben sind, bekamen.

Die weiter ausgeführte Analyse gab folgende Resultate:

		In 10,000 Th.	Sauerstoff.	
Kieselerde	0,1795	0,4936	2564	10
Thonerde	0,0610	0,1677	0783	3
Kalk	0,0182	0,0500	0140	1
Natron	0,0158	0,0434	0111	
Wasser	0,0865	0,2249	1997	8
	0,3610	0,9796.		

Diess führt auf die Formel:

$$3\,\dot{A}l\,Si_2 + (Ca, Na)\,Si_4 + 8aq.$$

$$= 3\,\dddot{A}l\,\dddot{Si}_2 + (\dot{C}a, \dot{N}a)\,3\dddot{Si}_4 + 24\dot{H}.$$

Ich schlage vor, dieses Mineral *Faujasit* zu Ehren des ohlbekannten Mineralogen Faujas de Saint-Fond zu nnen.

3) *Marcelin*, von Damour beschrieben.

Das Manganerz von St. Marcel in Piemont, unter dem Namen *Marcelin* beschrieben, ist in den meisten Sammlungen nur als eine schwarze körnige Masse bekannt, welche selten einige bestimmbare Krystalle enthält und nesterweise oder einzeln in Quarz, violettem Epidot und Tremolit eingesprengt vorkommt. Da vollkommene Krystalle dieses Minerals letzthin, von Bertrand de Lom am Fundorte gesammelt, nach Paris gebracht wurden und die alten Analysen grosse Verschiedenheit zeigen, so beschloss ich, dieses Mineral neuen Analysen zu unterwerfen.

Das Mineral ist schwarz, im krystallisirten Zustande glänzend oder in festen Massen. Die Krystalle sind Quadratoctaëder. Das Strichpulver ist dunkelbraun, fast schwarz. Der Bruch uneben. Sie ritzen das Glas und sind leicht spaltbar, vorzüglich in der Richtung der Hauptaxe. Ihr spec. Gewicht ist 4,752 im Mittel bei einer Temperatur von 12° C. Einige Stücke wogen 4,74, andere 4,77. Das Mineral, in der Röhre eingeschlossen, giebt kein Wasser ab. Auf der Kohle werden einige Stücke magnetisch, mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen geben sie in der Reductionsflamme eine gelbbraune Perle, eine violette in der Oxydationsflamme. Mit Borax giebt es in der Reductionsflamme eine helle farblose Perle, eine dunkel violettrothe in der Oxydationsflamme.

Das Mittel von 3 Analysen, welche von nicht schön ausgebildeten Krystallen gemacht wurden, ist:

Sauerstoff	0,0720
Manganoxydul	0,6863
Eisenoxyd	0,1149
Kieselerde	0,1024
Kalk	0,0114
Magnesia	0,0026
	0,9896.

Noch 3 andere Analysen führten zu der Annahme, dass das Manganerz von St. Marcel aus Manganoxyd (Braunit), gemengt mit einem Manganoxydulsilicate, bestehe.

XXXVI.

Ueber die Fettbildung im Thierkörper.

Von

J. LIEBIG.

(Aus den Ann. der Chem. Bd. XLV. Heft 1 vom Verf. mitgetheilt.)

In dem von mir publicirten Werke: „*die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie*“ habe ich versucht, den Ernährungsprocess im menschlichen und thierischen Organismus nach dem gegenwärtigen Standpuncte der organischen Chemie zu entwickeln. Ich habe die Beziehungen der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Nahrung zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Thierkörpers auseinandergesetzt, und dem natürlichen Gange der Untersuchung gemäss hatte ich die stickstofffreien Bestandtheile der Nahrungsmittel in Betrachtung zu ziehen, zur Ermittelung des Ursprunges der stickstofffreien Bestandtheile des Thierkörpers.

Die Betrachtung, dass die grosse Classe der fleischfressenden Thiere in ihrer Nahrung keinen Zucker, Amylon oder Gummi geniesse, führte von selbst auf die Meinung, dass diese Materien zur eigentlichen Ernährung, nämlich zur Blutbildung, nicht erforderlich sind, und da sich aus der Analyse der stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe herausgestellt, dass diese eine den Blutbestandtheilen ähnliche Zusammensetzung besitzen, so ging daraus hervor, dass auch in dem Körper der gras- und körnerfressenden Thiere der Kohlenstoff des Zuckers, des Gummi's und der Stärke zur Blutbildung nicht verwandt werden kann. Der Stickstoff der stickstoffhaltigen Bestandtheile ihrer Nahrung befindet sich nämlich in dem Zustande einer Verbindung, in welcher die zur Erzeugung von Albumin nothwendigen Elemente der Anzahl und dem relativen Verhältnisse nach schon vorhanden sind; wir kennen zuletzt in der Nahrung der gras- und körnerfressenden Thiere keine andere Verbindung, welche dem Amylon, Zucker oder Gummi Stickstoff liefern könnte zur Erzeugung von Albumin.

Da nun Zucker, Amylon und Gummi im normalen Zustande in dem Lebensprocesse der gras- und körnerfressenden Thiere verschwinden, da sie als Kohlensäure und Wasser aus dem Körper treten, so ging aus dieser Form des Austretens hervor,

dass sie als Respirationsmittel zur Erzeugung der animalischen Wärme dienen.

Das Verschwinden des Fettes im Thierkörper in Folge von Krankheitsprocessen oder einer erhöhten Sauerstoffaufnahme, sein Austreten in der Form von Kohlensäure und Wasser, zeigte zur Evidenz, dass auch dieser stickstofffreie Körper zu einem gleichen Zwecke, wie Zucker, Gummi oder Amylon, im Thierkörper verwendbar ist und bei Mangel an anderen stickstofffreien Nahrungsmitteln zur Respiration verwandt wird.

Die fernere Erwägung, dass das Fleisch der Carnivoren, welche unter allen Thieren das meiste Fett geniessen, kein Fett enthält und nicht essbar ist, dass sich das Fett in dem Körper der gras- und körnerfressenden Thiere anhäuft, wenn der Respirationsprocess und damit die Sauerstoffaufnahme durch Mangel an Bewegung oder höhere Temperatur verlangsamt ist, führte zu der Vorstellung, dass das Fett seinen Ursprung den stickstofffreien Nahrungsmitteln verdankt, deren Kohlenstoff in der Form von Fett im Körper bleibt, wenn es an dem zu seiner Verwandlung in Kohlensäure nöthigen Sauerstoffe fehlt.

Auf die Vorgänge in den Processen der Gährung und Fäulniss gestützt, die mit Gewissheit darthun, dass aus Zucker und Amylon durch ein blosses Austreten von Sauerstoff oder von Kohlensäure neue Verbindungen entstehen, die, wie der Aether und das Fuselöl, in ihren Eigenschaften den Fetten näher stehen als alle anderen bekannten Verbindungen, habe ich die Art und Weise der Bildung des Fettes aus Amylon und Zucker auseinanderzusetzen versucht, immer in der Voraussezzung, dass der Kohlenstoff dieser Substanzen in dem Thierkörper in der Form von Fett zurückbliebe.

Nach meinen Erörterungen stammt mithin das Fett aus den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung, und angenommen, es entspränge aus dem Zucker, so muss dieser eine Veränderung erfahren, deren chemische Darlegung meine Aufgabe war.

Die Bildung des Wachses aus wachsfreiem Honig in dem Körper der Bienen, die nach den schönen Versuchen von Hrn. Gundlach in Cassel keinem Zweifel unterliegen kann, schien von vorn herein jeden Einwand gegen die Möglichkeit dieser Vorgänge zurückzuweisen.

Ich habe in meinem Buche nicht entfernt daran gedacht,

die Meinung zu vertheidigen, oder nur auszusprechen, dass das Fett, welches die Thiere in ihrer Nahrung geniessen, nicht dazu beitragen könnte, den Fettgehalt in ihrem Körper zu vermehren, allein von einem Vorkommen von Butter in dem Grase, das eine Kuh täglich verzehrt, oder von Ochsentalg, von Schweineschmalz, von Gänsefett in den Kartoffeln, der Gerste, dem Hafer war mir nichts bekannt; in den darüber vorhandenen Analysen waren nur wachsartige Stoffe und diese stets in so kleinen Mengen angeführt, dass ich mit Recht glaubte, diesen keinen Antheil an der Fettbildung zuschreiben zu dürfen.

Diese Vorstellungen über den Ursprung des Fettes im Thierkörper bekamen eine neue Richtung durch eine Note, welche Hr. Dumas meiner in den *Annales de chim. et de phys.* (neue Reihe *T. IV. p. 208*) abgedruckten Abhandlung über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreiches beigefügt hatte; in dieser Note sagt Hr. Dumas Folgendes:

„Hr. Liebig meint, dass die grasfressenden Thiere Fett aus Zucker und Amylon *erzeugen*, während die Herren Dumas und Boussingault als eine allgemeine Regel feststellen, dass die Thiere, welcher Art sie auch seien, *kein* Fett und keine andere als Nahrung dienende Materie *erzeugen*, dass sie alle Nahrung, sei es Zucker, Amylon oder Fett, aus dem Pflanzenreiche empfangen.“

„Wenn die Annahme des Hrn. Liebig gegründet wäre, so würde die von den Herren Dumas und Boussingault als eine allgemeine Formel des chemischen Gleichgewichtes beider Reiche ausgesprochene Ansicht falsch sein.“

„Aber die Commission *de la Gelatine* hat jeden Zweifel darüber verbannt, dass die Thiere, welche Fett geniessen, die einzigen sind, in denen man Fett in dem Zellgewebe sich anhäufen sieht.“

Durch diese Note ist auf einmal die Erforschung des Ursprunges der fetten Materien im Thierkörper zu einer Streitfrage geworden.

Was mich nun im Besondern betrifft, so habe ich weder Zeit noch Neigung, mich darauf einzulassen; der Hauptzweck meiner Entwickelungen war, die physiologische Bedeutung des Fettes im Thierkörper, nämlich als Respirationsmittel, ausser

Zweifel zu setzen. In dieser Ansicht stimmen nun auch die Herren Dumas und Boussingault mit mir überein.

Ich halte es jetzt für angemessen, die Gründe zu entwickeln, welche mich bestimmten, den in den Nahrungsmitteln der Pflanzenfresser enthaltenen fetten Bestandtheilen wenig oder keinen Antheil an der Anhäufung des Fettes im Thierkörper zuzuschreiben.

Zu den Nahrungsmitteln, welche der Erfahrung der Aerzte gemäss auf die Fettbildung im Thierkörper einen bestimmten Einfluss äussern, werden vor allen anderen diejenigen gerechnet, welche reich sind an Amylon, Zucker oder den anderen, diesen in ihrer Zusammensetzung ähnlichen Substanzen.

Der Reis, das Welschkorn, die Bohnen, Linsen und Erbsen, die Kartoffeln, das Mark der Runkelrüben sind in der Landwirthschaft im grossen Maassstabe und mit entschiedenem Erfolge zur Mästung, d. h. zur Anhäufung von Fleisch und Fett, im Gebrauche. In Baiern gilt das Bier als ein die Fettbildung steigerndes Nahrungsmittel.

Gleichgültig, wie viel oder wie wenig Werth man auf die allgemeinen Erfahrungen in der Landwirthschaft legen mag, gewiss ist, dass die Thiere, welche diese verschiedenen Stoffe zur Nahrung erhalten, bei Beachtung gewisser Bedingungen (Ueberfluss von Nahrung, Mangel an Bewegung, höhere Temperatur etc.) nach einiger Zeit weit mehr Fett wie vorher enthalten. Dieses Fett stammt von der Nahrung.

Von dem Reis, den Bohnen und Erbsen haben wir die Analysen sehr zuverlässiger Chemiker. Braconnot fand in dem Carolinareis 0,13 p.C., in dem piemontesischen Reis 0,35 p.C. und Vogel fand im Reis 1,05 p.C. Oel.

Für je 1000 Pfd. Carolinareis empfängt der Organismus nach diesen Analysen 1,3 Pfd. oder 3,5 Pfd., oder nach Vogel 10½ Pfd. Fett.

Die Erbsen enthalten nach Braconnot 1,20 in Aether lösliche Materie, die er als Blattgrün bezeichnet. Die Bohne (*Phaseolus vulgaris*) enthält nach demselben Chemiker 0,70 in Aether lösliches Fett. Fresenius erhielt aus Erbsen 2,1 p.C. in Aether lösliche Bestandtheile, aus Linsen 1,8 p.C.

Von je 1000 Pfd. Erbsen oder Bohnen erhält der Organismus also nach Braconnot 12 Pfd., nach Fresenius

21 Pfd. darin vorhandenes Fett, von eben so viel Bohnen nur 7 Pfd. Fett.

Das Bier enthält, so viel mir bekannt ist, kein Fett; aus dem Mark der Runkelrüben erhielt Fresenius 0,67 p.C. in Aether lösliche Bestandtheile.

Nach ferneren directen Bestimmungen, welche in dem hiesigen Laboratorio angestellt worden sind, gaben 1000 Th. trockner Kartoffeln an Aether 3,05 Th. lösliche Bestandtheile ab. Diese Materien besitzen alle Eigenschaften eines Harzes oder Wachses, wir wollen aber annehmen, die Kartoffeln enthielten $^3/_{1000}$ ihres Gewichtes an Fett.

Mit 1000 Pfd. Erbsen und 6825 Pfd. frischen gekochten Kartoffeln, welche 1638 Pfd. getrockneten Kartoffeln entsprechen, lassen sich 3 jährige Schweine in 13 Wochen vollkommen ausmästen, von denen jedes an Gewicht in dieser Zeit um 80—90 Pfd. zunimmt. Ein ausgemästetes Schwein wiegt durchschnittlich 160—170 Pfd. und giebt nach dem Schlachten einen Ertrag von 50—55 Pfd. Fett. Die 3 Schweine haben mithin in 1000 Pfd. Erbsen verzehrt 21 Pfd. Fett, in den 1638 Pfd. Kartoffeln 6 Pfd., im Ganzen also 27 Pfd.

In ihrem Körper sind aber enthalten 150—165 Pfd. Fett. Es sind demnach 123—135 Pfd. mehr Fett gewonnen worden, als die Nahrung enthielt. Ein jähriges Schwein wiegt 75—80 Pfd.; angenommen, es enthalte 18 Pfd. Fett, so bleiben, ganz abgesehen von den in den Excrementen vorhandenen, in Aether löslichen Bestandtheilen, immer noch 69—74 Pfd. Fett übrig, deren Erzeugung in dem Organismus nicht bezweifelt werden kann, deren Bildung Gegenstand einer Erklärung oder Untersuchung bleibt *).

---

*) Der hiesige Metzger Vogt theilte mir auf meine Anfrage folgende Erfahrungen mit, die von anderen, in diesen Dingen eben so unterrichteten Männern ihre völlige Bestätigung erhielten.

„Ein unruhiges Schwein eignet sich nicht zur Mästung, es wird auch von dem grössten Ueberflusse an Nahrung nicht fett. Die Schweine, die sich zur Mästung eignen, müssen eine ruhige Natur haben, als nähere Erläuterung — nach dem Fressen schlafen und nach dem Schlafe wieder Hunger haben."

„Wenn ein Schwein ein Jahr alt ist und 75—80 Pfd. wiegt und

Andere, weit gewichtigere Gründe für die Ansicht, dass sich in dem Körper der Thiere aus gewissen Nahrungsmitteln, welche weder Fett sind, noch Fett enthalten, Fett erzeugen muss, liefern die Untersuchungen des Hrn. Boussingault über den Einfluss der Nahrung der Kühe auf die Menge und Bestandtheile der Milch (*Ann. de chim. et de phys. T. LXXI. p. 65*).

Die Versuche des Hrn. Boussingault entsprechen den allgemeinsten Erfahrungen, ich glaube, dass sie völliges Vertrauen verdienen; um so unbegreiflicher muss es uns erscheinen, dass gerade Hr. Boussingault sich zu denjenigen Naturforschern gesellt hat, welche die entgegengesetzte Meinung zu einem Gegenstande des Zweifels und Streites gemacht haben.

Während 11 Tagen erhielt in Bechelbrunn eine Kuh als tägliche Ration 38 Kilogr., in 11 Tagen also 418 Kilogr. Kartoffeln zur Nahrung. Sodann 3,75 Kilogr. gehacktes Stroh, in 11 Tagen 41,25 Kilogr.

In diesen 11 Tagen gab sie 54,61 Liter Milch, welche 2284 Gr. Butter enthielten.

Da nun 418 Kilogr. frischer Kartoffeln gleich sind 96,97 trockner Kartoffeln (die Kartoffeln enthalten nach Hrn. Boussingault 76,8 Wasser und 23,2 feste Substanz (*Ann. de chim. et de phys. 1838. Avril 408*); da ferner 1000 Gr. Kartoffeln nur 3,05 Gr. an löslichen Theilen enthalten und das Stroh nach den hier angestellten Untersuchungen 0,832 p. C. in Aether lösliche Bestandtheile (ein krystallisirbares Wachs) enthält, so hat die Kuh also in 11 Tagen 291 + 343 Gr. = 634 Gr. in Aether lösliche Substanzen verzehrt.

---

soll so fett werden, dass man den Speck zum Spicken brauchen kann, so muss es wenigstens 13 Wochen gemästet werden und täglich an Futter haben 20—25 Pfd. gekochte Kartoffeln und ungefähr 1 Maass Erbsen (2 Liter). In der letzten Zeit kann man von diesem Futter etwas abbrechen."

„Ausgemästet wiegt ein solches Schwein 160—170 Pfd. und enthält an Darmfett, an Bauchlappenfett, an Fett in dem Rücken und Seiten Speck durchschnittlich zusammengenommen 50—55 Pfd."

„Das jährige Schwein hat ein Speckhäutchen, unter dem sich der Speck ansetzt, aber keinen Speck; im Ganzen enthält es nicht über 18 Pfd. Schmalz (ausgelassenes Fett)."

Es sind aber in dieser Milch 2284 Gr. Fett enthalten gewesen.

In einem andern, im Winter angestellten Versuche war während einer langen Zeit die tägliche Ration der Kuh 15 Kilogr. Kartoffeln und 7½ Kilogr. Heu.

Die Quantität der Milch betrug in 6 Tagen 64,92 Liter.

Diese 64,92 Liter Milch enthielten 3116 Gr. Butter.

In 6 Tagen verzehrte die Kuh 90 Kilogr. frischer = 19,88 Kilogr. trockner Kartoffeln.

In derselben Zeit wurden von derselben zu sich genommen 45 Kilogr. Heu.

Angenommen, dass von den 19,88 Kilogr. Kartoffeln der Kuh 60 Gr. darin präexistirendes Fett geliefert worden sind, so stammen die anderen 3056 Gr. Butter von den 45 Kilogr. Heu.

Hiernach musste das Heu nahe 7 p.C. Fett enthalten.

Diess war durch einen Versuch leicht auszumitteln.

Aus der besten Qualität Heu, in dem Zustande wie es die Kuh verzehrt, wurden in dem hiesigen Laboratorio 1,56 p. C. von dem Gewichte des Heu's an in Aether löslichen Bestandtheilen erhalten.

Angenommen, das Heu enthalte 1,56 p. C. Butter, so konnten durch 45 Kilogr. Heu nur 691 Gr. der Kuh zugeführt werden, es bleibt also zu erklären übrig, wo die anderen 2365 Gr. Butter herstammen, welche Hr. Boussingault in der Milch fand.

In einer Note, die Hr. Dumas einer Mittheilung des Hrn. Romanet (*Compt. rend. de l'Acad. des sciences, 24. Oct.*) hinzugefügt hat, bemerkt derselbe Folgendes:

„Das Heu enthält in dem Zustande, in welchem es von der Kuh genossen wird, nahe 2 p.C. fette Materien."

„Wir werden (Hr. Dumas und Hr. Payen) zeigen, dass der Ochse, welcher gemästet wird, und die Milchkuh *weniger* fette Materien liefern, als das Futter enthielt."

„Was die Milchkuh im Besondern betrifft, so entspricht die Butter in ihrer Milch sehr nahe dem Gehalte an fetten Materien in ihrer Nahrung, wenigstens derjenigen Nahrungsmittel, die wir bis jetzt studirt haben" (Heu und Welschkorn (*Zea mays*), welches letztere die Kühe übrigens als Nahrung nicht erhalten).

Nach den obigen Thatsachen, die ich mit sehr vielen ver-

mehren könnte, möchte es den Herren Dumas und Payen wohl sehr schwer werden, den Beweis zu führen, dass die Kuh z. B. nur eine der in der Nahrung enthaltenen Menge Fett entsprechende Menge Butter liefert.

Setzt man nun noch überdiess voraus, dass die Thiere das Fett in ihrer Nahrung genau in dem Zustande empfangen, wie wir es in ihrem Körper finden, so wird die Beweisführung durchaus unmöglich. Nichts ist nämlich leichter zu entscheiden als die Frage: ob die Butter, welche die Kuh liefert, als Butter in dem Heu enthalten ist oder nicht.

Das Heu giebt, mit Aether erschöpft, eine grüne Flüssigkeit und nach der Entfernung des Aethers einen grünen Rückstand von starkem angenehmem Heugeruch, der keine Eigenschaften besitzt, welche die fetten Substanzen charakterisiren. Dieser grüne Rückstand besteht aus mehreren Stoffen, von denen der eine, wachs- oder harzartig, unter dem Namen *Blattgrün* (Chlorophyll) bekannt ist, ein anderer Bestandtheil desselben setzt sich in der concentrirten ätherischen Lösung in feinen Krystallblättchen ab; es ist diess ein krystallinisches Wachs, dessen Vorkommen von Proust in Pflaumen und Kirschen, in den Blättern des Kohls, der Irisarten und Gramineen seit Langem dargethan und das wahrscheinlich identisch mit dem Wachse ist, das Avequin in so beträchtlicher Menge von den Blättern des Zuckerrohres zu sammeln im Stande war. Hr. Dumas hat diese Substanz analysirt und sie durchaus verschieden in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften von den bekannten Fetten gefunden. Daher denn auch der besondere Name *Cerosie*, den er dieser Materie zu geben sich berechtigt fand.

Aus dem Strohe erhielt Hr. Fresenius durch Aether, und aus dem frischen Kraute der *Fumaria officinalis* Hr. Jägle aus Strassburg (in dem hiesigen Laboratorio) durch Erschöpfung mit Alkohol ein krystallinisches Wachs, welches dem Cerosie sehr ähnlich ist. Wie man leicht bemerkt, ist das Vorkommen von Wachs im Pflanzenreiche sehr verbreitet, neben dem Blattgrün vielleicht eine der Materien, denen man am häufigsten begegnet.

Margarin- oder Talgsäure, die Hauptbestandtheile des Fettes der Thiere, finden sich weder in dem Samen der Getreidearten, noch in den Kräutern oder Wurzelgewächsen, welche denselben zur Nahrung dienen.

Es ist klar, dass, wenn die in Aether löslichen Bestandtheile ihrer Nahrung in Fett überzugehen vermögen, sich das Margarin und Talgfett aus Wachs oder Blattgrün bilden muss.

So weit nun unsere Erfahrungen reichen, tritt bei dem Genusse von frischen grünen Gewächsen das Blattgrün unverändert wieder aus dem Körper aus, selbst bei dem Menschen besitzen die Excremente die Farbe der genossenen grünen Gemüse.

Auch von dem Wachse wird vorausgesetzt, dass es in dem Organismus keine Veränderung erfährt.

Alle diese Erfahrungen lassen sich durch die einfachsten Versuche ausser allen Zweifel setzen, es lässt sich beweisen, dass die Excremente der Kuh eben so viel in Aether lösliche Bestandtheile enthalten als die Nahrung, die sie verzehrt hat.

Die Excremente einer Kuh, welche Kartoffeln und Grummet zu ihrer Nahrung erhielt, wurden getrocknet und mit Aether erschöpft.

Es wurde eine grüne Lösung erhalten, etwas dunkler als die Farbe, welche das Heu abgiebt, die bei einiger Concentration zu einer Masse gestand, die ihre Consistenz einem weissen krystallinischen wachsartigen Körper verdankte, der von einer dunkelgrünen Mutterlauge umgeben war.

Bei weiterem Eintrocknen verbreitete der Auszug einen unangenehmen Geruch und hinterliess, bei 100° getrocknet, 5,119 p. C. von dem Gewichte der Excremente, an Fett und diesem ähnlichen Bestandtheilen.

Da nun nach Hrn. Boussingault angenommen werden darf *(Ann. de chim. et de phys. T. LXXI. p. 322)*, dass die festen Excremente, trocken berechnet, $^4/_{10}$ von dem Gewichte des trocknen Futters betragen, so ist klar, dass diese Excremente sehr nahe die nämliche Menge fette Substanzen enthalten als das genossene Futter.

7½ Kilogr. Heu enthalten (zu 1,56 p. C.) 116 Gr. Fett. Die 15 Kilogr. Kartoffeln enthalten ferner 10 Gr. Fett. Im Ganzen also 126 Gr. Fett.

Die täglich austretenden festen Excremente wiegen 4000 Gr.; sie enthalten (zu 3,119 p. C.) 124,76 Gr. Fett.

Eine Milchkuh, welche in 6 Tagen 3116 Gr. Butter liefert, verzehrte in ihrer Nahrung in derselben Zeit an in Aether

löslichen Materien 756 Gr., es treten in ihren Excrementen aus 747,56 Gr. Substanzen von derselben Beschaffenheit und den nämlichen Eigenschaften, es muss also hieraus gefolgert werden, dass an der Bildung der 6¼ Pfd. Butter in der Milch diese Bestandtheile ihrer Nahrung keinen Antheil nahmen.

In dem Vorhergehenden glaube ich dargethan zu haben, dass das Fett, welches sich in dem Körper der Thiere in dem Mästungsprocesse anhäuft, das in der Form von Butter in der Milch täglich austritt, dass dieses Fett nicht von dem Wachse oder Blattgrün der Nahrung, sondern von anderen Bestandtheilen derselben stammt.

Ich glaube sogar, dass ich mir eine ganz unnöthige Mühe gebe, nach Thatsachen zu suchen, um die individuelle Meinung des Hrn. Dumas zu berichtigen, eben weil es eine von denen ist, die sich bei näherer Erwägung von selbst erledigen.

Es verhält sich damit wie mit der Ansicht des Hrn. Payen, dass das Fuselöl des Kartoffelbranntweins fertig gebildet in den Kartoffeln enthalten sei. Jetzt, nachdem man gefunden hat, dass die letzten Sirupe von der Bereitung des Rübenzuckers in der Branntweinbrennerei eine reichliche Quantität Fuselöl liefern, wird wohl Niemand mehr an seiner Bildung in dem Processe der Gährung zweifeln können.

Die Meinung des Hrn. Dumas ist aus dem exclusiven hypothetischen Principe hervorgegangen, dass die Thiere in ihrem Organismus keine als Nahrung dienende Materien erzeugen (s. die angeführte Note), dass sie alle Nahrung, sei sie Zucker, Amylon oder Fett, aus dem Pflanzenreiche empfangen.

Ich bin mit Hrn. Dumas ganz einverstanden in Beziehung auf die Stoffe, welche zur Blutbildung dienen, und weiche also darin von ihm ab, dass ich die Bildung des Wachses in dem Körper der Bienen, die des Fettes in dem Körper der Milchkuh und in dem Mästungsprocesse, so weit die bekannten Beobachtungen reichen, für völlig begründet ansehe.

Was das Princip des Hrn. Dumas betrifft, dass der Organismus eines Thieres keinen zur Nahrung dienenden Stoff zu erzeugen vermag, so will diess nichts Anderes sagen, als dass der Organismus nichts erzeugt, sondern nur verwandelt, dass sich in seinem Körper also keine Verbindung bildet, wenn ihm nicht eine Materie dargeboten wird, durch deren Umwandlung

sie entstehen kann. So wenig, wie sich also in dem Körper der fleischfressenden Thiere Milchzucker bilden kann (die Hundemilch enthält nach Simon keinen Milchzucker), so wenig kann sich Fett in ihrem Organismus erzeugen, eben weil sie ausser Fett kein stickstofffreies Nahrungsmittel geniessen. Allein Amylon, Gummi und Zucker enthalten, bis auf ihren grössern Sauerstoffgehalt, alle Bestandtheile der fetten Substanzen, und die Bildung der Butter in dem Körper der Kuh, die des Wachses in dem Leibe der Bienen lassen kaum einen Zweifel zu, dass Zucker, Amylon, Gummi oder Pektin zur Bildung dieser Butter oder des Wachses den Kohlenstoff liefern.

Es ist ferner gewiss, dass das Gehirn (Frémy), die Nervensubstanz, das Blut (Lecanu), die Facces (Fownes) und das Eigelb (Chevreul) eine Materie in beträchtlicher Menge enthalten, von einem weit geringern Gehalte an Sauerstoff als die bekannten fetten Säuren, eine Substanz, die in der Nahrung der Pflanzenfresser bis jetzt nicht aufgefunden wurde. Die Bildung des Cholesterins aus einem Fette kann nicht gedacht werden, ohne ein Austreten von Sauerstoff oder von Kohlensäure und Wasser, es muss erzeugt worden sein aus einer an Sauerstoff weit reichern Substanz in Folge eines Zersetzungs- oder Umsetzungsprocesses, der, auf Amylon und Zucker übertragen, die Verwandlung derselben in Fett auf die einfachste Weise erklärt.

In der oben erwähnten Note zu der Bemerkung des Hrn. Romanet bemüht sich Hr. Dumas aus einer in der Vorrede meiner *Pathologie* angeführten Thatsache die Schlüsse zu entkräften, zu denen ich über die Fettbildung im Thierkörper geführt worden bin. Diese Thatsache betrifft den Fettgehalt in einer mit Welschkorn (Maïs) gemästeten Gans, welches Welschkorn, *nach meiner Angabe*, noch nicht den tausendsten Theil Fett oder fettähnliche Materien enthalten soll.

„Die Versuche des Hrn. Liebig," so sagt Hr. Donné in dem *Journal de debats*, „sind durchaus ungenau und falsch, denn die Herren Dumas und Boussingault haben in dem Welschkorn 9 p.C. eines gelben Oeles erhalten, welches Hr. Dumas die Ehre hatte, der Academie vorzuzeigen."

Dass die in meinem Buche enthaltenen Entwickelungen über die Fettbildung mit der in der Vorrede enthaltenen Thatsache

nicht in Verbindung stehen, geht für jeden Unbefangenen schon daraus hervor, dass sie nicht im Buche selbst oder in dem Anhange als Argument benutzt worden ist. Während ich die Vorrede schrieb, wurde mir von einem Freunde das Resultat der Mästung der Gans mit Welschkorn mitgetheilt. Ich fand in dem *Journ. de chim. médicale, I. p. 353* eine Analyse des Maïs von Leapes, in welcher keine Spur einer fetten Materie angeführt ist; ich fand ferner eine Untersuchung von Gorham in dem *Quarterly Journ. of Science XI. p. 205*, aus der hervorgeht, dass der Maïs 3 p.C. einer eigenthümlichen Materie enthält, die er *Zeïn* nennt, eine Substanz, die sich mit Alkohol ausziehen lässt und kein Fett sein konnte, da nach der Angabe von Gorham dieses Zeïn mit fetten Oelen nicht mischbar ist. Von einem fetten Oele erwähnt Gorham nichts.

Nach den mir bekannten Thatsachen enthielt also der Maïs weder Fett noch eine den Fetten ähnliche Substanz; ich selbst hatte damals keine Untersuchung darüber angestellt. Die von den Herren Dumas und Payen erhaltenen Resultate bewogen mich, eine Untersuchung von Maïskörnern vornehmen zu lassen, welche in meinem Garten selbst gezogen waren.

67 Gr. Maïs wurden mit Aether erschöpft. Der Aether hinterliess, im Wasserbade abgedampft, 2,849 Gr. eines dicken gelben Oeles.

Das Gewicht dieses Oeles beträgt 4,25 p.C. der Samen. Der Unterschied in diesen Versuchen und denen der HHrn. Dumas und Payen ist sehr gross, 9 p.C. ist so viel, dass diese Samen nicht ohne Vortheil in der Oelfabrication verwendbar wären. Ich habe deshalb diesen Versuch abgeändert controliren lassen, und zwar nach einem Verfahren, das eine unvollkommene Extraction ausschloss. Die Samen wurden mit verdünnter Schwefelsäure so lange nahe bei Siedehitze erhalten, bis sie beinahe vollkommen verschwunden waren. Der Rückstand wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Aether erschöpft. Von 77 Gr. wurden auf diese Weise 3,594 Gr. in Aether lösliche Substanz erhalten.

Mehr wie 4,67 p.C. enthält also der in einem fruchtbaren Felde in Giessen wachsende Maïs nicht; ich finde zuletzt noch eine Analyse von Bizio (*Brugnatelli Giornale T. XV. p. 127*

u. 180), welcher im italiänischen Maïs 1,475 p.C. fettes Oel als Bestandtheil angiebt.

Der Maïs gehört zu denjenigen Samen, welche auf die Fettbildung einen entschieden günstigen Einfluss äussern; es giebt Maïs, der kein (Lespes, Gorham) Fett enthält; es giebt Maïs, der etwas über 4 p.C. Oel, und es giebt ferner Maïs, der 9 p.C. fettes Oel enthält. Je nach der individuellen Ansicht lassen sich demnach aus diesen Beobachtungen Argumente ziehen, welche für und welche gegen die Fettbildung im Thierkörper sprechen; sie können, da die Analyse der Excremente der Gans nicht gemacht wurde, nicht in Betracht gezogen werden.

Das in dem hiesigen Laboratorio aus dem Maïssamen erhaltene fette Oel löst sich vollkommen in kohlensauren Alkalien und bildet damit eine wahre Seife; es besteht aus einer fetten Säure, welche wahrscheinlich durch den Einfluss der Luft auf ein in den Samen enthaltenes Fett durch das sogenannte Ranzigwerden gebildet worden ist.

Nach einer Analyse des Hrn. Dr. Fresenius besteht dieses Oel in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	79,68
Wasserstoff	11,53
Sauerstoff	8,79,

und es besitzt also eine den bekannten Fetten ähnliche Zusammensetzung.

Ich halte es für vollkommen gewiss, dass das Fett, welches den Thieren in der Nahrung zugeführt wird, dazu beiträgt, um den Fettgehalt des Körpers zu steigern. Man hat hierüber in der pathologischen Behandlung an Personen, welche täglich beträchtliche Mengen Leberthran zu sich nehmen, ganz bestimmte und entscheidende Beweise.

Ich halte es ferner für wahrscheinlich, dass die öligen Fette überzugehen vermögen in krystallisirende fette Säuren, und Wöhler's Beobachtung, wonach das Fuselöl des Getreides beträchtliche Mengen von Margarinsäure enthält, findet in den Versuchen des Hrn. Mulder, welche die Verwandlung der Oenanthsäure in Margarinsäure wahrscheinlich machen, eine befriedigende Erklärung.

In dem hiesigen Laboratorio ist vor einigen Jahren die

Beobachtung gemacht worden, dass die Oelsäure in dem Zustande, wie sie von den Stearinsäure-Fabriken erhalten wird, bei ihrer raschen Destillation mehr als die Hälfte eines flüssigen Productes liefert, welches beim Erkalten völlig fest wie Talg wird und bei dem Auspressen 35 p. C. Margarinsäure liefert.

Diese Erfahrungen, welche einer nähern Untersuchung wohl werth sind, machen also die Meinung, dass sich aus flüssigen Oelen krystallisirbare feste Talgarten bilden können, nicht unwahrscheinlich.

Ob in den Thieren in Beziehung auf die Bildung von manchen ihrer Bestandtheile ähnliche Processe vor sich gehen können wie in den Pflanzen, möchte kaum zu bezweifeln sein. Die Beobachtung von Wöhler über die Sauerstoffentwickelung der Infusorien, welche ihn veranlasste, die Frage zu stellen: ob die Ernährung in diesen Geschöpfen nicht von einem dem Pflanzenleben ähnlichen Zersetzungsprocesse abhängig sei, dürfte bei genauer Untersuchung diese Frage sehr schnell zur Entscheidung zu bringen im Stande sein.

XXXVII.

Gesetz über die Zusammensetzung der fetten Säuren.

Von

DUMAS.

Geht man von der Margarinsäure aus, $C_{34}H_{68}O_4$, und verringert den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt um gleiche Aequivalente C_2H_4, so erhält man eine Reihe von 17 Substanzen (Säuren), von denen wenigstens schon 9 bekannt sind, welche die hauptsächlichsten fetten Säuren einschliesst und deren Endpuncte die Margarin- und die Ameisensäure sind.

$C_{34}H_{68}O_4$ Margarinsäure,
$C_{32}H_{64}O_4$ Aethalsäure,
$C_{30}H_{60}O_4$,
$C_{28}H_{56}O_4$ Myristicinsäure,
$C_{26}H_{52}O_4$ Cocinsäure,
$C_{24}H_{48}O_4$ Laurinsäure,

$C_{22}H_{44}O_4$,
$C_{20}H_{40}O_4$,
$C_{18}H_{36}O_4$ Caprinsäure (?),
$C_{16}H_{32}O_4$,
$C_{14}H_{28}O_4$ Oenanthylsäure,
$C_{12}H_{24}O_4$ Capronsäure,
$C_{10}H_{20}O_4$ Valeriansäure,
$C_8H_{16}O_4$ Buttersäure (?),
$C_6H_{12}O_4$,
$C_4H_8O_4$ Essigsäure,
$C_2H_4O_4$ Ameisensäure.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass die wasserfreien essigsauren Salze ganz das perlmutterartige Ansehen der Seifen besitzen.

In dieser Reihe sind die ersten Glieder die weniger leicht schmelzbaren, die Flüssigkeit nimmt zu, je mehr sie sich dem Ende der Reihe nähern.

Die Existenz einer Säure $C_{36}H_{72}O_4$, welche ich fast mit Bestimmtheit gefunden habe, macht es wahrscheinlich, dass die Reihe nicht mit der Margarinsäure beschlossen sei.

Es ist von hohem Interesse, diese Reihe zu vervollständigen, die physikalischen Eigenschaften der Glieder zu vergleichen und namentlich die Alkohole, Aether und Kohlenwasserstoffe mit einander zu parallelisiren, welche den einzelnen Säuren entsprechen, wie das Aethal und das Ceten zu der Aethalsäure gehören. Diess wird zu einem tiefern Studium über die fetten Säuren führen. Bei allen diesen Säuren findet sich ein dem ölbildenden Gase isomerischer Kohlenwasserstoff, was die allgemeinen, von Chevreul in seiner classischen Arbeit aufgestellten Gesichtspuncte bestätigt.

(Compt. rend. XV. 935.)

XXXVIII.

Ueber die Lithofellinsäure.

Bei der Untersuchung eines sogenannten orientalischen Bezoars fanden **Malaguti** und **Sarzeau**, wie **Hankel**, dass er fast völlig aus Lithofellinsäure bestände. Die grosse Menge der Substanz, welche sie besassen, veranlasste sie, eine ausgedehnte Untersuchung über dieselbe anzustellen. Sie fanden, dass die gelbe Säure, welche durch Einwirkung der Salpetersäure entsteht, sich von der Lithofellinsäure ($C_{40}H_{72}O_8$) unterscheidet. Es entwichen 8 Aeq. Wasserstoff, während 6 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Stickstoffoxyd hinzutraten:

$$C_{40}H_{56}O_{14} + 2(N_2O_4) = \text{Azolithofellinsäure.}$$

Wenn man die Lithofellinsäure der trocknen Destillation unterwirft, so verliert sie 2 At. Wasser, es entsteht die *Pyrolithofellinsäure* $= C_{40}H_{68}O_6$.

(Compt. rend. XV. 518.)

XXXIX.

Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds.

Hr. **de Sondalo** schlägt vor, das Wasserstoffsuperoxyd anzuwenden, um die Respiration an Oertern längere Zeit zu unterhalten, wo die Luft sich nicht erneuern kann. Wendet man zu gleicher Zeit in einem solchen Raume Kalkmilch an, so würde dadurch die Kohlensäure, welche sich beim Athmen bildet, wieder entfernt werden können *(Compt. rend. XV. 647)*. Der hohe Preis des Wasserstoffsuperoxyds möchte wohl einer ausgedehnten Anwendung wesentlichen Eintrag thun, doch wäre es möglich, in einzelnen Fällen davon Gebrauch zu machen.

XL.

Neuer Oelmesser, begutachtet von der dazu gewählten Commission, aus den Herren J. Girardin, Person und Preusser bestehend.

(Journ. de pharm. et de chim. Nov. 1842.)

In der Absicht, den täglich zunehmenden Oelverfälschungen zu begegnen, haben die Käufer des nicht gereinigten Rüböles in Paris sich vereinigt und Laurot, den Chemiker des Hauses Thibou-Méry und Duboc in Paris beauftragt, Untersuchungen anzustellen, wie man im Rüböl fremde Oele entdeckt. Nach vielen Versuchen hat Laurot denselben ein Instrument übergeben, dessen Beschreibung wir jetzt geben wollen.

Es besteht aus einem Kännchen von Weissblech, das die Stelle eines Wasserbades vertritt und in welches man einen hohlen Cylinder von Weissblech stellt, der das zu prüfende Oel aufnimmt. Wenn man diesen Apparat dem Feuer aussetzt, so fängt das Wasser an zu kochen, die Wärme theilt sich dem Oele mit, die jedoch nicht über 100° steigen kann. Ein kleiner Aräometer, in das Oel getaucht, zeigt das spec. Gew. desselben an, aber da sein Stengel ausserordentlich dünn ist, so sind die kleinsten Unterschiede in dem spec. Gew. bemerkbar. Seine Scala ist in gleiche Grade getheilt. Sie umfasst 200° über 0 und 20—25° unter 0. Endlich zeigt ein in das Gefäss eingetauchtes Thermometer an, wenn die Temperatur auf 100° gestiegen ist.

Laurot hat nämlich beobachtet, dass bei der Temperatur des siedenden Wassers die Oele in dem spec. Gew. den grössten Unterschied zeigen und dass dieser auf der feinen Scala des Aräometers sehr bemerkbar sei, indem es in dem einen Oele sich weniger, in dem andern sich mehr einsenkt.

In Rüböl eingesenkt, bleibt der Messer bei 0 stehen,
in Leinöl — — — — — 210° —
in Dötteröl — — — — — 124° —
in Fischthran — — — — — 83° —
in Hanföl — — — — — 136° —

Man sieht also, dass die Differenzen sehr gross sind.

Wenn z. B. Rüböl mit 5 oder 10 p. C. eines andern Oeles

gemischt ist, so zeigt es der Oelmesser sogleich an, indem er weniger tief einsinkt.

Dem Instrumente ist eine Scala beigefügt, auf welcher die Grade angegeben sind, welche der Messer anzeigt, wenn 5, 10, 15, 20 p. C. Fischthran oder eines andern Oeles vorhanden sind.

Die Commission hat eine grosse Anzahl von Versuchen mit dem Oelmesser angestellt. Sie hat gefunden, dass, wenn das Rüböl rein ist, das Instrument genau bei 0° der Scala sich erhält, sobald die Flüssigkeit die Temperatur von 100° C. hat. Ferner hat sie sich versichert, dass mit der geringsten Quantität fremden dickern Oeles, die man hinzufügt, das Instrument in die Höhe geht und sogleich die Verfälschung anzeigt. Damit die Versuche keinen Zweifel übrig liessen, so haben wir uns eine grosse Menge Oele, die im Handel für rein gelten, angeschafft.

Bei der Prüfung des spec. Gew. aller bekannten Oele haben wir ein viel leichteres, als das Rüböl ist, gefunden, in welchem sich die Scala des Oelmessers 25° unter 0 erhält und folglich sich tiefer einsenkt als im Rüböl. Die Theorie zeigt aber, dass Talgöl (Oelsäure, Rückstand bei der Fabrication der Stearinlichter), gemischt mit reinem Rüböl, die Mengung mit einer gewissen Quantität eines schwerern gewöhnlichen Oeles erlauben müsse und dass man auf diese Art eine Mischung von Oelen machen könnte, in welcher der Messer ebenfalls 0° anzeigte. Die Richtigkeit dieser Theorie haben wir durch den Versuch bestätigt, und mit Anwendung von Talgöl sind wir dahin gelangt, Rüböl mit 30—40 p. C. Lein-, Dötteröl oder Fischthran zu verfälschen, ohne dass der Messer diese Verfälschung anzeigte.

Hier tritt also der Fall, wo das Instrument mangelhaft ist, ein, aber glücklicherweise ist es leicht, diesem Uebelstande zu begegnen. Die Oelsäure hat solche ausgezeichnete Eigenschaften, dass es leicht ist, ihre Gegenwart in den Oelen zu erkennen, selbst wenn sie sich nur in kleiner Menge vorfindet. Ihr widerlicher Geruch ist schon ein Anzeichen für den Chemiker. Wenn man in reines Rüböl ein Lakmuspapier taucht, so wird die Farbe desselben durchaus nicht verändert, selbst wenn das Oel ranzig wäre. Diess würde jedoch nicht der Fall

sein, wenn es 4 oder 5 p. C. Oelsäure enthielte. Das feuchte Papier, das man hineintaucht und das man darauf zwischen 2 Blätter Fliesspapier presst, nimmt eine deutliche rothe Färbung an. Drittens, schüttelt man das gemengte Oel mit Alkohol von 36°, so giebt es an diesen alle seine Oelsäure, welche nach der Verdunstung des Alkohols mit allen ihren ausgezeichneten Eigenschaften auftritt.

Es giebt noch ein anderes Oel, das vom Cachelot, welches ein geringeres spec. Gew. als das Rüböl besitzt. Aber dieses Oel ist im Handel wenig verbreitet, und ausserdem würde seine Gegenwart leicht zu erkennen sein, nämlich durch das so einfache, von Fauré in Bordeaux angegebene Verfahren. Ein wenig in das Oel eingeleitetes Chlor färbt es sogleich schwarz.

Aus diesen Thatsachen und den zahlreichen Versuchen, denen wir den Oelmesser unterworfen haben, ziehen wir den Schluss, dass das Instrument von Laurot ein grosser Gewinn sowohl für die Wissenschaft als für den Handel ist. Es erlaubt, sich schnell von der Güte eines nicht gereinigten Rüböles zu versichern. Der Kaufmann, oder vielmehr der Chemiker, nachdem er sich durch das Lakmuspapier versichert hat, dass das zu prüfende Oel keine Oelsäure enthält, kann mit dem Oelmesser Versuche anstellen. Wenn das Instrument nicht bei 0° sich erhält, kann man daraus schliessen, dass das Oel verfälscht sei, und mit Genauigkeit finden, in welchem Verhältnisse das fremde Oel darin enthalten ist. Der Prüfende kann daher jedes Oel, welches an dem Oelmesser nicht den richtigen Grad, d. h. nicht 0° anzeigt, verwerfen.

Der Oelmesser giebt nicht die Natur der verfälschten Oele an, aber es sind von Laurot Reagentien entdeckt worden, welche über diesen Punct Aufschluss geben. Wir können zwar den Werth dieser Reagentien jetzt noch nicht beurtheilen, da es uns noch nicht möglich war, sie zu prüfen, jedoch wird uns Laurot bald in den Stand setzen, diess zu thun.

Literatur.

Duflos, A., pharmakologische Chemie. Die Lehre von den chemischen Arzneimitteln und Giften; ihre Eigenschaften, Erkennung, Prüfung und therapeutische Anwendung. Ein Handbuch für acad. Vorlesungen und zum Gebr. für den prakt. u. gerichtl. Arzt und Wundarzt. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. 2. Hälfte.

Payen, M., Manuel du cours de chimie organique appliquée aux arts industrielles et agricoles. Rédigé par J. Rossignon et J. J. Garnier. Tome second. Paris. 6 Fr.

In der Roschütz'schen Buchhandlung (P. Fagot) in Aachen sind erschienen:

Moser, höchst interessante Versuche über Daguerrotypbilder. Aus dem Französ. des Regnault. 5 Ngr.

Becquerel, E., die Daguerrotypie und Photographie in einer Secunde. Nebst Bemerkungen über die Galvanotypie. 7½ Ngr.

Talbot, Lichtbilder (Portraits) auf Papier in 1—2 Minuten darzustellen. — Die Daguerrotypie ohne Quecksilberdämpfe. 7½ Ngr.

d'Arcet, über die Einführung nöthiger Abänderungen in dem jetzt üblichen Verfahren des Seifensiedens. 7½ Ngr.

Ruolz, de, das Vergolden, Versilbern, Verzinken etc. aller Metalle von der feinsten Form an bis zu jeglicher Dicke. 12½ Ngr.

Fardely, W., die Galvanoplastik, oder praktische Anleitung, Metalle aus ihren Auflösungen zu reduciren etc.. Mannheim, Bersheimer. 1842. 12 Sgr. 6 Pf.

Delffs, W., stöchiometrischer Commentar zur *Pharmacopoea badensis*. Heidelb. 1842. 7½ Ngr.

Anweisung, praktische, zum Daguerrotypiren, oder die Kunst, Lichtbilder als Portraits, Landschaften, Kupferstiche etc. nach der neuesten Methode sehr schön und in kürzester Zeit hervorzubringen. Nebst Beschreibung und Abbildungen der dazu gehörigen Apparate. 16. Leipzig, Rein'sche Buchhandl. Geh. 10 Ngr.

Bedenken und Zweifel, betreffend das Verhältniss der chemischen Theorien zu den Erfordernissen des Wissens überhaupt und zur Physiologie, so wie zur ärztlichen Praxis insbesondere. Von Dr. J. B. Wilbrand, Geh. Medicinalrath und Prof. Mainz 1842. Verlag von V. v. Zabern.

Wir theilen einige Pröbchen aus dieser merkwürdigen Schrift zur Erheiterung der Leser mit:

„Ausserdem sind die chemischen Untersuchungen aller Naturalien, wie sie die freie Natur liefert, *stets nur analytischer Art*, — ein Umstand, der nur zu oft übersehen wird! — Nur die Bildung des Wassers beim Verbrennen von Wasserstoffgas in Verbindung mit Sauerstoffgas macht *einigermaassen* hiervon eine Ausnahme. Da indessen der Sauerstoff des Wassers in der chemischen Zerlegung des Wassers nur an das regulinische Metall tritt und dieses verkalkt und aus diesem

weder als Stoff für sich, *noch auch als Sauerstoffgas* wieder hergestellt werden kann, so liegt auch der synthetische Bildungsprocess des Wassers aus dem Sauerstoffgase und aus dem Wasserstoffgase mittelst des Verbrennens dieser beiden zusammengemischten Luftarten nicht als *eine solche Synthese vor uns, welche ausser allem Zweifel ist.* Auch haben in früherer Zeit Chemiker von anerkanntem Talente, wie z. B. Winterl und W. Ritter, andere Erklärungen dieses Phänomens versucht! Wollen wir indessen die Bildung des Wassers beim Verbrennen eines Gemisches aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas als einen synthetischen Beweis für die aus der Analyse des Wassers aufgestellte Theorie über die Bestandtheile des Wassers einstweilen gelten lassen, so ist diese Synthese auch die einzige, worin Materialien, welche als solche die freie Natur hervorbrachte, zerlegt und aus den aufgefundenen Bestandtheilen wieder hergestellt werden können."

„Der Chemiker zerlegt die verschiedenen Körper des Mineralreiches, so weit es ihm zur Zeit möglich ist, und stellt aus denselben die in denselben enthaltenen Erdarten, Metalle, wenige mineralische Säuren, Schwefel und Phosphor, wenn dergleichen vorhanden sind, dar. Aber er kann aus den aufgefundenen Bestandtheilen den zerlegten Körper selbst, *wie ihn die Natur lieferte*, nicht wieder herstellen. — Er macht keinen Granit, keinen Gneis, keinen Glimmerschiefer, keinen Thonschiefer, keinerlei Kalksteinstufen, keinen Basalt, keinerlei metallhaltiges Gestein, kein Steinsalz, — aber er kann alle diese Dinge chemisch untersuchen und zerlegen und auf den Grund seiner gemachten Beobachtungen darauf hinweisen, wie diese Naturalien zu technischen, ökonomischen und pharmaceutischen Nutzanwendungen dienen können. Sind aber die Naturalien zerlegt, so sind sie *als solche* nicht wieder herzustellen."

„Die Stoffe, welche die jetzige Chemie zufolge der in ihr herrschenden Vorstellungsweise aufgestellt und die sie mit den Namen Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bezeichnet, sind *als für sich bestehende Dinge nie* nachgewiesen worden; sie sind eben so gut, zufolge von Hypothesen, in die chemischen Theorien eingeführt, als dieses früherhin mit dem Phlogiston geschehen ist; — sie sind eben so wenig synthetisch dargethan, als das Phlogiston synthetisch dargestellt war. Sie bezeichnen nur bestimmte Qualitäten, welche zufolge der künstlich eingeleiteten Analysen der Dinge hervortreten. Die stöchiometrischen numerischen Bezeichnungen dieser Qualitäten weisen nur auf das gegenseitige Verhältniss hin, worin die eine dieser Qualitäten im Vergleich mit der andern vorhanden ist. Es folgt hieraus mit *Gewissheit*, dass diese Stoffe wirklich nicht vorhanden sind und demnach mit den Namen „Elemente der Materien" oder „Elemente der Natur" nicht bezeichnet werden können!"

„Wenn man übrigens in der Chemie gehörig um sich sehen wollte, so würden sich in den chemischen Analysen Fälle genug einstellen, worin die Transsubstantiation der Materie auch im Experimente entschieden hervortritt! Hat man nicht bereits beobachtet, dass der Koh-

lenstoffgehalt zweier gleicher Quantitäten Erbsen, wovon die eine Quantität gleich chemisch analysirt wurde, die andere aber erst, nachdem die Erbsen gekeimt hatten, nicht *gleich* war, vielmehr bei den gekeimten Erbsen um 8 p. C. höher stand? Hat nicht einst ein geistreicher Chemiker, Vauquelin, beobachtet, dass der Kalkgehalt aus den Eierschalen einer eingesperrten eierlegenden Henne bei weitem grösser war als der Kalkgehalt des Getreides, womit sie gefüttert wurde, ohne dass die Henne an Körpergewicht verlor? Würde man nicht eine Verschiedenheit finden, wenn ein Küchlein im Augenblicke, wo es aus der Schale fällt und wo es noch keine Nahrung zu sich genommen hat, chemisch analysirt würde, und das Resultat verglichen würde mit dem Resultate eines gleich grossen Hühnereies, das im frischen Zustande chemisch untersucht wurde?"

„In der organischen Natur wird in einer wahren Transsubstantiation der vegetabilische Stoff zu einem thierischen und umgekehrt, und die fortdauernde Assimilation besteht eben hierin! So gehen aus dem Nicht-Dasein die verschiedenen Gebilde zum Dasein hervor und kehren nach einer zeitlichen Existenz in's Nicht-Dasein zurück, um den Stoff zu neuen Gebilden anderer Art zu liefern. Eine chemische Lösung und Bindung angenommener Elemente, oder auch nur der Qualitäten, zu deren Bezeichnung die Stoffe in der Chemie sich eignen, — eine solche chemische Lösung und Bindung wird nirgends beobachtet; die Phantasie trägt sie in die Natur hinein — und merkwürdig sind die Schlüsse, in welchen aus den Spuren des einen oder des andern Stoffes auf die ganze Quantität desselben geschlossen wird, z. B. aus den Spuren des Stickstoffes in den Pflanzen auf den ganzen Stickstoffgehalt in den Thieren."

Die in dieser Weise vollgedruckten 40 Seiten sind: Allen Freunden eines klaren Erkennens, allen wissenschaftlichen Naturforschern insbesondere, freundlich gewidmet.

Frankenstein's einfache hydro-elektrische Contact-Vergoldung u. Versilberung, oder: allereinfachste, schnellste und wohlfeilste galvanische Vergoldung und Versilberung ohne Apparat auf nassem Wege, für jeden Gewerbsmann anwendbar. Mit mehreren Abbildungen und in Natura vergold. und versilb. Metallblechen. Lex.-8. Grätz, Kienreich. Verklebt 20 Ngr.

Leuchs, J. C., Anweisung zur Bereitung des Tischlerleims, der Knochengallerte, der Hausenblase, des Vogelleims u. der Suppentafeln, mit Berücksichtigung der neuesten Verbesserungen. Zweite, ganz umgearb. Aufl. Mit Abbildungen. gr. 8. Nürnberg, Leuchs u. Co. Geh. 26¼ Ngr.

XLI.

Untersuchungen über das Cumarin oder das Tonkastearopten.

Von

M. Z. DELALANDE.

(Ann. de chim. et de phys. Nov. 1842. p. 343.)

Das Cumarin ist ein bereits von den Herren Boullay und Boutron-Charlard beschriebener Stoff, welcher sich gewöhnlich in kleinen, vollkommen reinen Krystallen in den Tonkabohnen, so wie in kleiner Menge in den Blüthen des *Melilotus officinalis* findet.

Um ihn auszuziehen, reicht es hin, die Bohnen in kleine Stückchen zu zerschneiden und sie kalt mit Alkohol von 36° zu behandeln. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Sirupsconsistenz ab und lässt sie erkalten; das Cumarin krystallisirt in kleinen gelblichen Prismen, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Auf diese Art erhaltenes Cumarin ist vollkommen weiss; es schmilzt bei 50° C. und siedet bei 270° ohne bemerkbare Veränderung. Es besitzt einen sehr angenehmen aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack, wie die ätherischen Oele. Sein Dampf wirkt sehr energisch auf das Gehirn. Die Krystalle sind hart und knirschen unter den Zähnen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst es in ziemlicher Menge, woraus es beim Erkalten in äusserst feinen und glänzend weissen Nadeln krystallisirt.

Es löst sich in den verdünnten Säuren selbst beim Kochen ohne Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es augenblicklich. Salpetersäure mit 1 At. Wasser verwandelt es in einen neuen Körper, den ich später unter dem Namen *Nitrocumarin* beschreiben werde; Salpetersäure, wie sie im Handel vorkommt, lange damit gekocht, wandelt es vollständig in Pikrinsalpetersäure um. Salzsäure verändert es gar nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme, Ammoniak wirkt ebenfalls weder als Gas noch aufgelöst darauf ein.

Wenn man es bei mässiger Wärme mit Kalilösung zusammenbringt, so löst es sich schnell, färbt die Flüssigkeit gelb,

verliert seinen Geruch und scheint eine wirkliche Verbindung zu bilden, woraus es durch Säuren unzersetzt niedergeschlagen wird. Mit einer concentrirten und kochenden Lösung von Kali zusammengebracht, zersetzt es Wasser, nimmt 1 Aeq. Sauerstoff auf und scheidet Wasserstoff aus. Ich werde das hierdurch erhaltene Product unter dem Namen „*Cumarinsäure*" beschreiben. Schmelzendes Kali wirkt viel stärker darauf ein. Anfangs entwickelt sich, wie im vorigen Falle, Wasserstof und das Cumarin oxydirt sich, hierauf verliert die gebildete Cumarinsäure 8 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff und wandelt sich ganz in Salicylsäure um. Ich werde umständlicher auf diese verschiedenen Einwirkungen zurückkommen.

Kein Metallsalz verändert das Cumarin; man hatte falsch angegeben, dass es essigsaures Bleioxyd fälle. Chlor und Brom verändern es und geben weisse krystallisirte Verbindungen; eine alkoholische Lösung von Jod verwandelt das Cumarin in eine krystallisirte Substanz von bronzegrüner Farbe mit Goldglanz. Antimonchlorid bringt gelbe Krystalle hervor, welche ausser dem organischen Körper Chlor und Antimon enthalten.

Die Analysen des Cumarins gaben folgende Resultate:

1) 0,300 Gr. Substanz gaben 0,121 Gr. Wasser und 0,802 Gr. Kohlensäure.

2) 0,360 Gr. Substanz gaben 0,156 Gr. Wasser und 0,964 Gr. Kohlensäure.

3) 0,265 Gr. Substanz gaben 0,116 Gr. Wasser und 0,710 Gr. Kohlensäure.

4) 0,300 Gr. Substanz gaben 0,129 Gr. Wasser und 0,799 Gr. Kohlensäure.

Diese Zahlen führen auf die Formel $C_{18}H_{14}O_4$, welche giebt:

			Versuche.			
		Theorie.	1)	2)	3)	4)
C_{18}	= 1377,3	73,8	73,9	74,0	74,1	73,7
H_{14}	= 87,3	4,6	4,4	4,8	4,7	4,7
O_4	= 400,0					
	1864,7.					

Man wird in der Folge sehen, dass diese Formel durch die Erfahrung gerechtfertigt wird. Diese Zusammensetzung scheint das Cumarin der von den Herren Dumas und Péli-

got entdeckten Cinnamylreihe anzuschliessen, denn man würde haben:

$C_{18}H_{14}O_2$ Cinnamyl,
$C_{18}H_{14}O_3$ Zimmtsäure,
$C_{18}H_{14}O_4$ Cumarin,
$C_{18}H_{14}O_5$ wasserfreie Cumarinsäure.

Ausserdem scheint das Cumarin auch einen sehr innigen Zusammenhang mit der Benzoylreihe von Liebig und mit der von Piria entdeckten Salicylreihe zu haben, wie die weiter unten angeführten Reactionen beweisen werden.

Cumarinsäure. — Wenn man Cumarin mit einer concentrirten Kalilösung kochen lässt, wird Wasser zersetzt; Wasserstoff entweicht und das Cumarin nimmt 1 Aeq. Sauerstoff auf, wodurch Cumarinsäure gebildet wird. Diese Einwirkung geht auch in einer gekrümmten Glocke über Quecksilber und bei Ausschluss der Luft vor sich.

Um die freie Cumarinsäure zu erhalten, genügt es, den Rückstand in Wasser zu lösen und das Alkali durch eine Säure zu sättigen. Die Cumarinsäure fällt in durchscheinenden Blättchen nieder, welche einen starken Glanz besitzen und sich leicht vom Cumarin unterscheiden lassen, indem letzteres unter denselben Umständen in langen weissen und seidenartigen Nadeln krystallisirt. Diese Säure löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Sie besitzt einen bittern Geschmack *); ihr Dampf übt auf den Geruch fast dieselbe Wirkung aus wie der der Benzoësäure. Sie röthet deutlich die Lakmustinctur und sättigt vollständig die Basen.

Diese Säure gab bei der Analyse:

1) 0,250 Gr. Substanz gaben 0,119 Wasser und 0,598 Kohlensäure.

2) 0,300 Gr. Substanz gaben 0,130 Wasser und 0,720 Kohlensäure.

Diess führt zu der Formel:

*) Sie verflüchtigt sich nicht ohne Zersetzung. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, zersetzt sie sich in ein flüchtiges Oel und in ein Harz, welches als Rückstand bleibt. Das Oel scheint sich mit Kali zu verbinden. Es röthet die Eisenoxydsalze, wie das Salicylhydrür. Uebrigens habe ich bemerkt, dass diese Eigenschaft auch der Cumarinsäure und selbst der Salicylsäure zukommt.

$$C_{18}H_{16}O_6 = C_{18}H_{14}O_5, H_2O.$$

Man hat in der That:

		Ber.	Gef. 1)	Gef. 2)
C_{18}	= 1377,3	66,3	66,2	66,4
H_{16}	= 99,8	4,8	5,0	4,8
O_6	= 600,0			
	2077,2.			

Ich liess eine wässrige Lösung von Cumarinsäure mit Ammoniak bis zur Neutralisation kochen; das erhaltene cumarinsaure Ammoniak, mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, lieferte einen gelben Niederschlag von cumarinsaurem Silberoxyd. Hier folgt die Analyse dieses Salzes:

Substanz	0,500 Gr.
Wasser	0,118 —
Cumarinsäure	0,730 —
Substanz	0,500 Gr.
rückständ. Silber	0,300 —,

woraus sich die Formel $C_{18}H_{14}O_5AgO$ ergiebt. Nämlich:

		Ber.	Gef.
C_{18}	= 1377,3	40,0	40,3
H_{14}	= 87,3	2,5	2,6
O_6	= 600,0	—	—
Ag	= 1351,6	39,5	40,0
	3416,3.		

Diese Resultate geben für die wasserfreie Cumarinsäure die Formel $C_{18}H_{14}O_5$. Die Analyse und die Sättigungscapacität dieser Säure rechtfertigen die für das Cumarin angenommene Formel.

Salicylsäure. — Wenn man Cumarin nach und nach in schmelzendes Kali bringt, so entwickelt sich anfangs reines Wasserstoffgas und das Cumarin oxydirt sich; später, wenn man die Einwirkung längere Zeit unterhält, erhält man ein Gas oder einen Dampf, welcher aromatisch riecht und mit gefärbter Flamme brennt. War die Einwirkung vollständig, so wird das vorher gelb gefärbte Gemisch sich gänzlich entfärbt haben. Man löst das Ganze in Wasser und sättigt das Alkali durch eine Säure. Es scheiden sich eine Menge kleiner Krystalle in Nadeln ab, welche,

rch nochmaliges Krystallisiren gereinigt, sehr schöne lange deln bilden und bei der Analyse folgende Resultate gaben:

1)	Substanz	300
	Wasser	123
	Kohlensäure	666.
2)	Substanz	291
	Wasser	120
	Kohlensäure	640.

Diese führen zur Formel $C_{14}H_{12}O_6$, welche die der wasaltigen Salicylsäure ist. Man hat in der That:

		Ber.	1)	2)
C_{14}	= 1070,1	61,32	61,7	60,8
H_{12}	= 74,8	4,29	4,5	4,5
O_6	= 600,0			
	1745,0.			

Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalze und salpetersaun Silberoxyd dargestellt, gab folgende Resultate:

1)	Substanz	0,376
	Wasser	0,076.
2)	Kohlensäure	0,469
	Substanz	0,300
	Silber	0,131.

Hieraus erhält man für das salicylsaure Silberoxyd die rmel $C_{14}H_{10}O_5AgO$, welche giebt:

		Ber.	Gef.
C_{14}	= 1070,1	34,70	34,50
H_{10}	= 62,4	2,02	2,25
O_5	= 500,0	—	—
AgO	= 1451,5	47,06	46,80
	3084,0.		

Also übt das Kali auf das Cumarin eine Wirkung aus, lche sich in zwei Epochen zeigt. In der ersten wird das marin auf Kosten des Wassers oxydirt, so wie es ein Metall n würde; in der zweiten verliert das entstandene Oxyd ei- n Theil seiner Elemente C_4H_4, um sich in einen beständigern rper umzubilden, der ihm in einer andern Reihe entspricht.

Nitrocumarin. — Wirft man Cumarin nach und nach in te rauchende Salpetersäure, so löst es sich fast augenblick-

lich in dieser Flüssigkeit, ohne Ausscheidung irgend eines Gases. Die Einwirkung zeigt sich nur durch die entstehende Temperaturerhöhung. Durch den Zusatz einer grossen Menge Wasser scheidet sich eine flockige schneeweisse Masse aus. Dieser Körper scheint sich ohne Zersetzung verflüchtigen zu können; er ist in siedendem Alkohol löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen weissen seidenartigen Nadeln. Diess ist das Nitrocumarin, nämlich Cumarin, welches H_2 verloren und dafür 1 Aeq. Untersalpetersäure N_2O_4, der Substitutionstheorie gemäss, aufgenommen hat. Die Einwirkung ist vollkommen rein. Die Resultate der Analysen dieses Körpers sind:

1)	Substanz	0,350
	Wasser	0,093
	Kohlensäure	0,715.
2)	Substanz	0,300
	Wasser	0,078
	Kohlensäure	0,615.

3) 0,300 Gr. gaben nach dem Verfahren von Dumas 19 Cb. C. Stickstoff, mit Feuchtigkeit gesättigt, bei 8° C. und 757 Mm. Barometerstand.

Diese Resultate führen auf die Formel:

			Theorie.	1)	2)
C_{18}	=	1377,36	56,7	56,5	56,7
H_{12}	=	74,88	3,0	2,9	3,15
O_8	=	800,00	—	—	—
N_2	=	177,04	7,3	—	7,64
		2429,28.			

Die Einwirkung erklärt sich auf sehr einfache Art; es bildet sich Wasser und Nitrocumarin:

$$C_{18}H_{14}O_4 + N_2O_5 = H_2O + \overset{C_{18}H_{12}O_4}{N_2O_4}.$$

Wird Nitrocumarin in der Kälte mit Kali zusammengebracht, so färbt es dieses stark orangeroth; es scheint wie das Cumarin mit diesem eine Verbindung einzugehen. Säuren schlagen es unzersetzt daraus nieder.

Wenn man die Temperatur des Gemisches von Kali und Nitrocumarin erhöht, so wird letzteres stark verändert; es entwickelt sich Ammoniak, die Farbe verdunkelt sich bis zu der des Berlinerblau's, und wenn man den Rest in Wasser löst und

t einer Säure sättigt, so schlägt sich ein rothes Pulver, welches s Ansehen von Kermes hat, nieder.

Pikrinsalpetersäure. — Das Cumarin wird sehr schwer von wöhnlicher Salpetersäure angegriffen. Man muss erhitzen und übergegangene Flüssigkeit sehr vielmal zurückgiessen. Nachm die Einwirkung beendigt ist und sich keine Dämpfe mehr twickeln, wird die Flüssigkeit hinreichend abgedampft und t Wasser behandelt, wodurch sich Krystalle in grünlichlben Blättchen bilden. Dieses Product wird gewaschen, in issem Wasser gelöst und kohlensaures Kali zugesetzt, weles ein Aufbrausen hervorbringt; es setzt sich hierauf ein lisalz in goldgelben Nadeln ab, welches, auf brennende Kohl geworfen, detonirt. Alle diese Eigenschaften lassen hinchend die Pikrinsalpetersäure erkennen. Piria hat ebenfalls se Säure erhalten, indem er Salicylhydrür mit Salpetersäure ter denselben Umständen behandelte. Diess dient mithin noch Stütze für den Zusammenhang, welchen ich zwischen dem marin und dem Salicyl aufzustellen versucht habe.

Cumarinantimonchlorid. — Wenn man Cumarin mit einer sung von Antimonchlorid in Salzsäure erhitzt, so entsteht e Einwirkung, welche sich durch die Entwickelung einer nge kleiner Gasbläschen zu erkennen giebt. Beim Erkalten heidet sich eine zeisiggrüne krystallinische Masse aus. Diess das Cumarinantimonchlorid. Wird es mit Wasser behandelt, zerfliesst es; hierauf bemerkt man nach einiger Zeit ein lisses Pulver und kleine seidenartige Krystalle, welche Cumarin zu sein scheinen. Die Wärme zersetzt diese Verbindung, lche mir bei der Analyse folgende Resultate gab:

1)	Substanz	0,300
	Wasser	0,077
	Kohlensäure	0,365 (?).
2)	Substanz	0,300
	Wasser	0,070
	Kohlensäure	0,385 (?).

Eine andere Analyse zur Bestimmung des Wasserstoffes b mir:

3)	Substanz	0,500
	Wasser	0,114.

4) { Substanz 0,500 / Chlorsilber 0,693.

5) { Substanz 0,500 / reduc. Antimon 0,078 / Antimonsulfür 0,048 } Antimon 0,112.

Diese Zahlen nähern sich folgender Zusammensetzung:

		Ber.	1)	2)	3)
C_{18}	= 1377,3	34,4	33,6	35,5	—
H_{14}	= 87,3	2,2	2,8	2,5	2,5
O_4	= 400,0	—	—	—	—
Cl_6	= 1326,0	33,1	34,0	—	—
Sb	= 806,4	20,2	22,4	—	—
	3997,1.				

Die Analysen dieses Körpers sind nicht so zuverlässig, dass man sie mit Sicherheit annehmen und daraus eine rationelle Formel herleiten könnte; eben so wie das Cumarin fähig ist, mit dem Chlor direct in Verbindung zu treten, eben so möglich ist es, dass die analysirte Substanz eine Verbindung von Antimonchlorid und Cumarinchlorid ist; dieser Punct bedarf einer neuen Untersuchung.

Schluss.

Die eben angeführten Versuche führen zu folgenden Resultaten:

1) Das Cumarin $C_{18}H_{14}O_4$ kann durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure H_2 verlieren und an dessen Stelle N_2O_4 aufnehmen und dadurch das Nitrocumarin $\frac{C_{18}H_{12}O_4}{N_2O_4}$ hervorbringen, welches demselben Typus wie jenes anzugehören scheint.

2) Das Cumarin oxydirt sich durch den Einfluss von Kalilösung auf Kosten des Wassers und bildet Cumarinsäure $C_{18}H_{14}O_5$.

3) Die Cumarinsäure verliert durch Einwirkung von Kali in höherer Temperatur 8 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff und wandelt sich in Salicylsäure $C_{14}H_{10}O_5$ um, welche beständiger als jene ist und ihr in der Benzoylreihe entspricht.

4) Endlich entsteht durch lange unterhaltene Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Cumarin Pikrinsalpetersäure.

Das Cumarin scheint seiner Zusammensetzung nach und

nach der Einwirkung des Kali's auf dasselbe ein Körper aus der Reihe der hypothetischen Radicale, als Benzoyl, Cinnamyl und Salicyl, zu sein.

Wenn in der Folge durch ausgedehntere Versuche über diesen Körper bewiesen würde, dass diese Rolle ihm angehöre, so würde es das erste Beispiel eines freien Radicals dieser Art sein. Das Nitrocumarin würde uns ein Beispiel eines durch Substitution veränderten Radicals geben.

Die Umwandlung der Cumarinsäure in Salicylsäure eröffnet nicht nur zwischen diesen beiden Körpern, sondern zwischen den Reihen, welchen sie angehören, eine Beziehung. Nämlich:

Cinnamyl	$C_{18}H_{14}O_2 - C_4H_4 = C_{14}H_{10}O_2$	Benzoyl,
Zimmtsäure	$C_{18}H_{14}O_3 - C_4H_4 = C_{14}H_{10}O_3$	Benzoësäure,
Cumarin	$C_{18}H_{14}O_4 - C_4H_4 = C_{14}H_{10}O_4$	Salicyl,
Cumarinsäure	$C_{18}H_{14}O_5 - C_4H_4 = C_{14}H_{10}O_5$	Salicylsäure,

so dass man vielleicht die Benzoylreihe als von der Cinnamylreihe abgeleitet betrachten könnte; das Benzoyl und das Salicyl wären die dem Cinnamyl und dem Cumarin entsprechenden Radicale, fähig einen Theil ihrer Elemente zu verlieren, um sich in andere, viel beständigere Radicale zu verwandeln.

Die Umbildung des Cumarins in Pikrinsäure ist eine Thatsache, die ebenfalls als Stütze dient für die Beziehung, welche ich zwischen dem Cumarin und dem Salicyl darzulegen suchte.

XLII.

Praktische Untersuchungen über die elektrochemische (galvanische) Vergoldung und Versilberung.

Von

Dr. C. ELSNER, Lehrer am königl. Gewerbe-Institute in Berlin.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 6. Liefr. 1842.)

1. Die Vergoldung.

Seit der Veröffentlichung der Methode des Hrn. Elkington, auf nassem Wege zu vergolden, wie sie in dem *London*

Journal of arts, May 1837 zuerst beschrieben wurde, und seit dem Erscheinen der Abhandlung des Hrn. de la Rive in der *Bibliothèque universelle de Genève, No. 50. Mars 1840*, wovon eine Uebersetzung in diesem Journ. XX. 157 sich befindet, hat sicherlich sobald nicht eine andere chemische Abhandlung ein allgemeineres Interesse und gewiss mit vollem Rechte in Anspruch genommen, als der an die französische Academie der Wissenschaften erstattete Bericht des Hrn. Dumas: *„Ueber die neuen Vergoldungsmethoden der Herren Elkington und v. Ruolz“* (s. die *Compt. rend. Nov. 1841. No. 22* und die Uebersetzung in *Dingler's polytechn. Journ. LXXXIII. 2*).

Ich darf als bekannt voraussetzen, dass über die Methode des Hrn. Elkington, auf nassem Wege zu vergolden, Versuche in dem Laboratorio des königl. Gewerbe-Institutes angestellt worden sind, deren Resultate Hr. Schubarth in den *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, Jahrg. 1837. S. 152* veröffentlicht hat, ferner auch noch, dass ich in denselben Verhandlungen vom Jahre 1841 die Resultate meiner Versuche über die von de la Rive in Anregung gebrachte galvanische Vergoldungsmethode mitgetheilt habe.

Gleich nach dem Bekanntwerden des Berichtes des Hrn. Dumas erhielt ich von dem königl. Wirkl. Geh. Ober-Regierungsrath, Director des königl. Gewerbe-Institutes, Hrn. Beuth, den ehrenvollen Auftrag, eine Wiederholung der in dem genannten Berichte angegebenen Methoden vorzunehmen und die aus diesen Untersuchungen hervorgegangenen Resultate zu seiner Zeit mitzutheilen. Ich erhielt diese Aufforderung im Anfange des Monats April d. J. und war mit den Untersuchungen Ende Mai schon so weit vorgerückt, dass ich mir die Freiheit nehmen konnte, in der Versammlung des Gewerbevereins im Monat Juni Proben von schön vergoldeten Gegenständen vorzulegen, welche nach der von mir weiter unten beschriebenen Methode galvanisch vergoldet worden waren und denen ein ungetheilter Beifall zu Theil wurde. Die vergoldeten Objecte waren aus Silber, Neusilber, Tombak, Kupfer, Stahl, Messing und Zinn gefertigt; da diese aber nur Löffel, Stäbe, gepresste Rosetten, Platten etc. waren, die Wichtigkeit der in Rede stehenden Untersuchung aber auch erforderte, die Versuche auf grössere

Objecte auszudehnen, um so viel als möglich alle auf die Praxis Einfluss habenden Umstände in den Kreis der Beobachtung zu ziehen, so wurden die Versuche weiter fortgesetzt, um die Vergoldungsmethode in grösserem Maassstabe auszuführen.

Ehe dieses aber thunlich war, mussten zu diesem Zwecke grössere Apparate gefertigt und deren Einrichtung gleich so angegeben werden, damit sie für jeden Praktiker leicht anzuschaffen sind. Bei der ersten Construction, seien es die einfachsten Apparate, treten im Laufe der Anfertigung oft Umstände ein, an welche man beim Beginn der Construction derselben nicht gedacht hatte und welche, bleiben sie unberücksichtigt, später bei deren Gebrauch unangenehme Folgen haben können. Diese störenden Einflüsse zu beseitigen, erfordert Zeit, sie ist aber gewiss nicht verloren. Es mussten ferner alle Einflüsse berücksichtigt werden, welche vielleicht bei der Vergoldung grösserer Objecte sehr störend einwirken dürften, die aber bei kleineren Gegenständen so gut wie unberücksichtigt bleiben konnten. Hierzu ist aber eine oft lange und mühsame Versuchsreihe erforderlich, welche keinen geringen Zeitaufwand in Anspruch nimmt, wodurch es erklärlich und gewiss zu entschuldigen ist, dass die Bekanntmachung dieser Arbeit sich so verzögerte. Ich hoffe, dass dieselbe dadurch nicht an Brauchbarkeit verloren haben wird. — Die Fortsetzung dieser Versuche hat endlich zu einem so genügenden Resultate geführt, dass die nach der unten von mir anzugebenden Methode vergoldeten grösseren Objecte, als silberne Pocale von 9—10 Zoll Höhe und 4—5 Zoll Kelchweite, Kästchen von getriebenem Silber von derselben Grösse *), Armbänder mit eingesetzten Steinen, Ketten, Rahmen mit emaillirter Arbeit etc., nach dem Ausspruche hiesiger im Rufe stehender Juweliere in ihrer Farbe den schönsten im Feuer vergoldeten Gegenständen gleichstehen, ja sogar den Vergleich mit der Farbe massiv goldener Kunstwerke aushalten. Proben solcher Vergoldungen hatte ich die Ehre, den geehrten Mitgliedern des Gewerbevereins am 5. Sept. vorlegen zu können.

*) Z. B. die silberne, inwendig vergoldete Toilette Ihrer Königl. Hoheit der Frau Kronprinzessin von Baiern wurde auf diese Art vergoldet.

Ehe ich zu der Mittheilung des von mir angewandten Verfahrens übergehe, will ich mir erlauben, die Resultate anzugeben, welche ich bei Wiederholung der Versuche, wie sie der französischen Academie vorgelegt worden sind, erhalten habe.

Hr. v. Ruolz bediente sich zu seinen Vergoldungsversuchen nachstehender chemischer Verbindungen, die er mit Hülfe des galvanischen Stromes zersetzte:

1) des in einfachem Cyankalium aufgelösten Cyangoldes;

2) des in gelbem Cyaneisenkalium aufgelösten Cyangoldes;

3) des in rothem Cyaneisenkalium aufgelösten Cyangoldes;

4) des in denselben Cyanverbindungen aufgelösten Chlorgoldes;

5) des in kohlensaurem Natron aufgelösten Goldchlorid-Chlornatriums;

6) des in neutralem Schwefelkalium aufgelösten Schwefelgoldes.

Da schon der Berichterstatter sagt, dass vorzugsweise die unter No. 4, 5 und 6 aufgezeichneten Verbindungen praktisch brauchbar wären, so habe ich auch zuerst diese einer Prüfung unterworfen. Ich muss jedoch hierbei sogleich bemerken, dass, ungeachtet die zuletzt unter No. 6 angegebene Methode als ganz vorzüglich gerühmt wurde, ich gerade von dieser die am wenigsten praktische Anwendbarkeit erwartete, eine Voraussetzung, welche durch den Erfolg völlig bestätigt wurde.

Was die unter No. 5 angegebene Verbindung anlangt, so erlaube ich mir, hierbei hervorzuheben, dass ich schon 1841 ganz mit derselben Verbindung die Vergoldungsversuche angestellt habe, deren Resultate in den schon oben angeführten *Verhandlungen des Gewerbevereins* mitgetheilt worden sind. Ich brauchte damals zu meinen Versuchen eine sauer reagirende Goldauflösung, welche ich mit kohlensaurem Natron übersättigt hatte, so dass sie demnach alkalisch reagirte. Ich habe daher die Wiederholung der Versuche unterlassen.

Ich ging nun zur Wiederholung der unter No. 6 angegebenen Methode über, von welcher gesagt wurde, dass sie eine sehr schöne Vergoldung auf Bronze, Messing und Silber erzeuge.

Es wurde Schwefelgold dargestellt und dieses in einer Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in Wasser gelöst. In dieser Flüssigkeit wurden Objecte, aus den oben genannten Me-

tallen gefertigt, zu vergolden gesucht, allein *nie* gelang es mir, eine *rein goldgelbe* Vergoldung zu erzielen, stets hatten die so vergoldeten Gegenstände eine gelbe, in's *Bräunliche* ziehende, ja bisweilen ganz braungelbe Farbe, so dass ich mich genöthigt sah, um nicht viel Zeit und Gold zu verlieren, von der Fortsetzung dieser Versuche abzulassen. Ich muss es daher dahin gestellt sein lassen, wie es möglich sein konnte, in dem oben angeführten Berichte gerade diese Methode als eine so vorzügliche zu bezeichnen.

Als ich nach der unter No. 1 gegebenen Vorschrift silberne Löffel in einer Auflösung von Cyangold in Cyankalium zu vergolden versuchte, so wurden zwar die Löffel hierdurch vergoldet, aber nicht mit einer reichen Goldfarbe, sie hatten einen mehr blassgelben Ton, der für die praktische Anwendung nicht genügt. — Hierbei erlaube ich mir, nachstehenden Versuch anzureihen, den ich anstellte, um zu beweisen, wie das Vorhandensein von organischen Verbindungen überhaupt sehr geeignet ist, wenn dieselben der Vergoldungsflüssigkeit zugesetzt werden, die Vergoldung zu befördern. Ich setzte nämlich zu einer Goldchlorid-Chlornatriumlösung ameisensaures Natron hinzu und fand, dass in dieser Flüssigkeit Silber, Neusilber und Kupfer recht gut sich vergoldeten.

Da von dem praktischen Goldarbeiter nicht verlangt werden kann, dass er sich chemische Verbindungen, wie die unter No. 1 angeführten, darstelle, eine Bemerkung, die aber auch für die unter No. 2 und 3 angegebenen Goldlösungen Geltung hat, so sind sie schon deshalb für die praktische Anwendung als nicht geeignet zu bezeichnen. Es bleibt daher nur noch die Wiederholung der unter No. 4 angezogenen Methoden übrig, nämlich:

a) mit in rothem Cyaneisenkalium aufgelöstem Goldchlorid, und

b) — — gelbem — — —

Zieht man den Preis beider Salze in Betracht, ein Umstand, der für die grössere Praxis von Bedeutung ist, so ist zu bemerken, dass das Pfd. gelbes blausaures Eisenkali 17 Sgr. kostet, von dem rothen Salze dagegen der Preis einer Unze (= 2 Loth) 8 Sgr. beträgt, ein Umstand, der gar sehr für den Gebrauch des gelben Salzes spricht. Ich werde nun die Erfolge angeben, wie sie sich mir ergeben haben, als ich ganz

nach der Vorschrift des Berichtes verfuhr, und sodann die Veränderungen, welche ich bei Ausübung dieser Methode eingeführt habe, wodurch dieselbe in jeder Hinsicht für die Praxis anwendbar wird.

Es wurde einer Auflösung von *rothem* blausaurem Eisenkali in Wasser die vorgeschriebene Menge Goldchlorid zugesetzt und die klare braungelbe Flüssigkeit zum Vergolden angewandt. Es wurden hiermit folgende Metalle vergoldet: Messing, Stahl (ohne vorhergehende Verkupferung, wie der Bericht verlangt), Kupfer, Silber, Neusilber, Platin, Zinn (ebenfalls ohne vorherige Ueberkupferung), Bronze. Die erzielte Vergoldung hatte hierdurch immer noch nicht die schöne Farbe erlangt, welche Bedingung für die Brauchbarkeit der respectiven Methoden ist. Ich schritt daher zur Wiederholung der Methode mit *gelbem* blausaurem Eisenkali und verfuhr hierbei wie folgt:

Es wurde 1 Grm. (= 16 Gran) trocknes Chlorgold in 100 Grm. (= 3⅓ Unzen) Wasser aufgelöst, in welchem vorher 10 Grm. (= 2⅔ Qtchn.) gelben blausauren Kali's *) aufgelöst worden waren. Die Flüssigkeit wurde nun trübe, grünlichblau und setzte beim längern Hinstellen einen nach und nach blau werdenden Bodensatz ab. Bei dem Vermischen der Flüssigkeit gab sich ein sehr deutlicher Geruch nach Blausäure zu erkennen. In dieser Flüssigkeit wurden Gegenstände, aus den oben genannten Metallen gefertigt, vergoldet; die Vergoldung gelang gut, allein ihre Farbe war nicht die schön goldgelbe, klare, reine, sie hatte manchmal ein mattes trübes Ansehen, ein Uebelstand, der nicht stattfinden darf, da Unveränderlichkeit in den Resultaten eine Hauptbedingung für die Anwendung in der Praxis ist. — Der Bericht sagt, dass auf diese Weise Silber- und Messingplatten von etwa 2 Zoll Seite vergoldet worden seien bei einer Temperatur von 35° C. und unter Mitwirkung einer volta'schen Säule mit 6 Plattenpaaren von etwa 7½ Zoll Seitenlänge, deren erregende Flüssigkeit aus Kupfer-

*) Das gelbe Salz führt in der chemischen Nomenclatur den Namen „*Eisencyanürkalium*“ oder früher „*blausaures Eisenkali*“. Gewöhnlich wird es nur blausaures Kali genannt. Der obsolete Name ist *Blutlaugensalz*.

vitriol und Kochsalz bestand. Zu meinen Vergoldungsversuchen bediente ich mich der einfachen galvanischen oder sogenannten constanten Daniell'schen oder Becquerel'schen Kette, wie ich dieselbe in den *Verhandlungen des Gewerbevereins* von 1841 beschrieben habe, auf welche ich daher verweise *). Ich habe daselbst auch die Resultate des Hrn. Böttger angeführt, welcher sich zu derselben Zeit mit Untersuchungen über galvanische Vergoldung beschäftigte.

Aus den so eben mitgetheilten Resultaten geht mit Gewissheit hervor, dass unter allen angegebenen Verbindungen das gelbe blausaure Eisenkali dasjenige Salz ist, welches sich vorzugsweise zu der Vergoldung auf galvanischem Wege eignet, besonders wenn bei der Zubereitung der Vergoldungsflüssigkeit nachstehender, von mir angegebener Weg befolgt wird.

Soll das Vergoldungsverfahren jedoch auch für die Ausführung im grössern Maassstabe praktisch anwendbar sein, so müssen erst nachstehende drei Uebelstände, welche sich bei dem französischen Verfahren sogleich herausstellen, völlig beseitigt sein. Es sind diess folgende:

1) Der grüne, erst nach einiger Zeit blau werdende Bodensatz;

2) der Geruch nach sich entwickelnder Blausäure;

3) die Anwendung einer höhern Temperatur als etwa die gewöhnliche der Atmosphäre von 15—20° C. (12—16° R.)

Bei der Vergoldung kleiner Objecte sind die angegebenen Bemerkungen von nicht so erheblicher Bedeutung, sie werden aber sehr beachtenswerth bei der Vergoldung grösserer Gegenstände. Die Entwickelung von Blausäure ist unbedeutend bei der Vergoldung eines Löffels, einer Stahlfeder etc., da man bei so einem Versuche mit einigen Lothen Flüssigkeit zu thun hat; aber ihr Auftreten verdient gewiss Berücksichtigung, wenn man bei Vergoldung grösserer Gegenstände in den Fall kommt, mit Quarten der Vergoldungsflüssigkeit zu operiren, und mir haben später Goldarbeiter versichert, welche nach dem unveränderten französischen Verfahren zu vergolden versucht hatten, dass sie von den drückendsten Kopfschmerzen einige Stunden lang heimgesucht worden waren, blos weil sie während des Vergoldens sich in dieser Blausäuredampf enthaltenden Umgebung befunden hatten.

*) Dies. Journ. XXIII. 148.

Der grüne, später blau werdende Niederschlag muss deshalb beseitigt werden, weil er die gleichmässig hochgoldgelbe reine Farbe bei der Vergoldung nicht einmal wie das andere Mal zum Vorschein kommen lässt. Auch ist es eine Unannehmlichkeit bei der Vergoldung grösserer Objecte, wenn man genöthigt ist, grössere Quantitäten von Flüssigkeit auf einem höhern Temperaturgrade erhalten zu müssen, als die Temperatur der umgebenden Luft.

Ich werde sogleich zeigen, dass alle drei Uebelstände sich sehr leicht beseitigen lassen, oder vielmehr, dass der letztere gar nicht vorhanden ist, indem die Vergoldung in ihrer ganzen Vollkommenheit gelingt, wenn man bei der gewöhnlichen Temperatur arbeitet, woraus hervorgeht, dass eine besondere Erwärmung der Flüssigkeit gar nicht erforderlich ist, eine Erfahrung, die bei grösseren Quantitäten von Flüssigkeit für die Operationsweise von grossem praktischem Werthe ist. Ich habe Monate lang mit den Vergoldungsversuchen mich beschäftigt, aber stets nur bei der gewöhnlichen Temperatur operirt und völlig genügende Resultate erhalten, auch nicht gefunden, dass die Vergoldung besser ausfiel, als ich die Flüssigkeit über die Temperatur der umgebenden Luft erwärmte.

Um den blauen Bodensatz zu entfernen und den Geruch nach Blausäure zu beseitigen, verfuhr ich also: Ich löste trocknes Chlorgold in wenig Wasser auf und versetzte diese Lösung so lange mit einer Auflösung von krystallisirtem kohlensaurem Natron, bis rothes Lakmuspapier bei dem Eintauchen in die Flüssigkeit gebläut wurde. Diese alkalisch reagirende Flüssigkeit schüttete ich nun zu der Auflösung des gelben blausauren Eisenkali's — (Goldlösung sowohl wie die Lösung des letztern Salzes waren nach dem vorgeschriebenen Verhältnisse gefertigt worden), — wodurch ein schmuzig bräunlich-grüner Niederschlag entstand. Erwärmt man nun die Flüssigkeit in einer Porcellanschale auf 40 — 50° C. und setzt so lange von einer Auflösung von kohlensaurem Natron nach und nach hinzu, bis der anfangs in der trüben Flüssigkeit herumschwimmende Niederschlag sich scharf zu sondern anfängt, so nimmt derselbe eine gelbbraune Farbe an und die Flüssigkeit, aus der er sich absonderte, wird klar und rein goldgelb. Man nimmt nun die Schale vom Feuer, lässt den Niederschlag in einem hohen Glase

Messing (Bronze) gegossene Reliefs, matt und glatt gearbeitet, auf die von mir angegebene Weise sich sehr gut vergolden lassen, so dass auch von dieser Seite jeder Zweifel über die allgemeine praktische Anwendbarkeit der galvanischen Vergoldung als beseitigt anzusehen ist.

2. *Die Versilberung.*

An die schon bekannten Methoden der Vergoldung der Metalle reiht sich nun noch die Methode, auf galvanischem Wege zu versilbern. Der französische Bericht, welchen ich bei der Arbeit über galvanische Vergoldung angeführt habe, giebt eine Vorschrift zu einer solchen Versilberung. Hr. Kaiser hat in dem *Baierschen Gewerbeblatte 1842 (Maiheft)* seine Erfahrungen über diesen Gegenstand mitgetheilt und gezeigt, dass mittelst Anwendung einer galvanischen constanten Batterie sich eine sehr gute Versilberung bewerkstelligen lasse. Ich habe versucht, statt der galvanischen Batterie den oben Seite 278 bei der Vergoldung erwähnten einfachen Apparat anzuwenden, und gefunden, dass die Metalle mittelst desselben sich gleichfalls gut versilbern lassen, so dass daher auch die galvanische Versilberung aus Gründen, die ich früher schon angeführt habe, leicht eine allgemeinere Verbreitung finden dürfte.

Das in dem französischen Berichte angegebene Versilberungspräparat ist Cyansilber, welches mit seinem 10fachen Gewichte blausaurem Kali in der 100fachen Menge Wasser gelöst worden ist. Die Flüssigkeit wird durch den elektrischen Strom einer constanten galvanischen Batterie zersetzt und hierdurch die galvanische Versilberung bewerkstelligt. Statt dieser Flüssigkeit habe ich nachstehende zwei Silberlösungen bei meinen Versilberungsversuchen angewandt, die eine zu der einen, die andere zu einer zweiten Reihe von Versuchen.

1) Man löst ½ Loth legirtes (verarbeitetes) Silber in der erforderlichen Menge reiner Salpetersäure auf, verdünnt die Auflösung mit Regenwasser und setzt nun eine Lösung von ⅜ Loth Kochsalz, oder so lange *reine* Salzsäure hinzu, als noch ein weisser Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag, Chlorsilber, Hornsilber, oder salzsaures Silberoxyd genannt, wird mit Wasser ausgewaschen; hierauf thut man ihn in eine Porcellanschale und giesst eine Auflösung von 6 Loth blausau-

rem Kali, in 1 Mass Wasser gelöst, darauf, setzt noch 6 Loth Salmiakgeist hinzu und kocht das Ganze unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe und unter Ersatz des verdampften Wassers, mindestens eine Stunde lang, filtrirt alsdann den entstandenen braunen Niederschlag ab. Die so erhaltene goldgelbe Flüssigkeit ist die verlangte Versilberungssolution. Die Vorschrift zu dieser Silberlösung wurde zuerst von Herrn Kaiser in der angezogenen Zeitschrift gegeben; ich habe bei der Bereitung derselben nur einige geringfügige Abänderungen vorgenommen.

2) Die zweite Flüssigkeit, welche ich bei der Versilberung auf galvanischem Wege angewandt habe, ist folgende. Man löst 1 Loth krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd in 32 Loth (1 Pfd.) destillirtem oder Regenwasser auf und setzt zu dieser Lösung so lange eine Auflösung von Cyankalium in Wasser hinzu, bis der anfangs entstehende weisse Niederschlag, Cyansilber, sich vollständig wieder aufgelöst hat und die Flüssigkeit wasserklar erscheint. Diese Auflösung befördert man durch Umrühren mit einem Glasstabe. Die wasserklare Solution ist zur Versilberung anzuwenden. Ich setzte derselben gewöhnlich noch so viel krystallisirtes kohlensaures Natron, in Wasser gelöst, hinzu, dass dieselbe stark alkalisch auf geröthetes Lakmuspapier reagirte, d. h. dasselbe stark blau färbte *).

*) Ich will hier kurz anführen, wie beide Präparate, aus welchen die Silberlösung zusammengesetzt wird, bereitet werden können. Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd stellt man dadurch dar, dass man reines Silber in reiner Salpetersäure auflöst, in einer Porcellanschale abdunstet, die Flüssigkeit an einen dunkeln Ort hinstellt, worauf die Krystalle anschiessen.

Das Cyankalium wird nach der Angabe des Herrn Liebig auf folgende Weise dargestellt:

Acht Theile stark getrocknetes blausaures Kali werden innig gemischt mit drei Theilen trocknem kohlensaurem Kali. Diese Mischung wird auf einmal in einen rothglühenden hessischen Schmelztiegel eingetragen und bei dieser Temperatur so lange geschmolzen, bis die Masse, die anfangs dunkelbraun erscheint, klar und durchsichtig wie Wasser geworden ist; hierauf wird die Masse ausgegossen. Sie hat ein weisses, krystallinisches Ansehen, besteht aus Cyankalium mit einem geringen Gehalt von cyansaurem Kali. Diese Salzmasse muss, wenn man dieselbe aufbewahren will, in trocknen, sorgfältig verschlossenen Gefässen aufgehoben werden, denn sie zieht sehr leicht Feuchtigkeit an und entwickelt hierbei fortwährend den Geruch nach

Beide so eben angegebene Silberauflösungen haben mir bei der Versilberung Resultate gegeben, mit denen man zufrieden sein kann; indess kann ich nicht unterlassen, anzuführen, dass einige Umstände mehr für die Anwendung der unter 2) angeführten Solution sprechen, wie ich sogleich etwas genauer angeben werde. Die mit der unter 1) angeführten Solution versilberten Metalle zeigten bisweilen einen Stich in's Gelblichweisse, während die mittelst der unter 2) angegebenen Flüssigkeit behandelten eine reiner weisse Versilberung lieferten. Da aber das blausaure Eisenkali leichter zu haben, auch bei weitem wohlfeiler ist als das Cyankalium, so muss es dem Praktiker überlassen bleiben, entweder die eine oder die andere für seinen Zweck zu wählen. Wendet man die unter 2) angeführte Silberauflösung an, so findet die oben Seite 271 angemerkte Exhalation von Blausäuredampf statt, weshalb, wenn mit grösseren Quantitäten operirt wird, die Arbeit in einem Locale vorgenommen werden muss, welches zweckmässig gelüftet werden kann.

Die Operationsweise bei der Versilberung ist ganz dieselbe wie bei der Vergoldung. Da aber die Erscheinungen etwas verschieden sind, je nachdem man die eine oder die andere Versilberungsflüssigkeit in Gebrauch genommen hat, so ist es nothwendig, das Verhalten der Objecte in beiden Auflösungen gesondert zu betrachten. Lässt man die Gegenstände zu lange in der unter 1) angegebenen Flüssigkeit hängen, so bedecken sie sich gewöhnlich mit einem grauweissen Ueberzuge, welcher durch vorsichtiges Putzen mit gepulvertem gereinigtem Weinstein und einer weichen Bürste wieder zu entfernen ist. — Im Anfange überziehen sie sich mit einem reinen mattweissen Silberhäutchen; jene grauweisse Färbung tritt meistens erst dann ein, wenn der Zinkblock anfängt, sich mit einer schwarzen Haut zu überziehen, wodurch ohne Zweifel die elektrische Thätigkeit vermindert wird. In solch einem Falle muss man den Zinkblock herausnehmen, mit verdünnter Salzsäure abputzen und mit Wasser abwaschen, worauf er wieder auf's Neue in die Kochsalzlösung eingelegt wird. Die auf diese Weise

Blausäure. Ueberhaupt ist das Cyankalium ein zu den *sehr giftig* wirkenden Verbindungen zu zählendes Präparat und daher *sehr sorgfältig* aufzubewahren.

matt weiss versilberten Gegenstände können nun entweder mit feinen weichen Leinwandläppchen, nachdem sie vorher in reinem Wasser gut abgespült worden sind, vorsichtig abgetrocknet werden, oder man lässt sie dadurch abtrocknen, dass man dieselben in kochendem reinem Wasser abspült, worauf an der Luft die wenige anhängende Flüssigkeit verdampft. Die matt weiss versilberten Objecte lassen sich vollkommen polliren, ohne im mindesten dabei zu leiden, man ist daher sehr leicht im Stande, einzelne Partien matt und andere polirt erscheinen zu lassen. Es ist bemerkenswerth, dass auch polirte Gegenstände matt weiss versilbert werden, während bei der galvanischen Vergoldung polirte Flächen gewöhnlich glänzend und nicht matt sich vergolden.

Wendet man die unter 2) angegebene Versilberungsflüssigkeit an, so nehmen die Gegenstände, je länger sie in der Solution hängen, eine um so schönere, matt silberweisse Farbe an, besonders Gegenstände aus Bronze und Messing; nur wenn der Zinkblock sich zu schwärzen beginnt, oder vielmehr wenn er ganz schwarz geworden ist, laufen dieselben bisweilen röthlich-violett an und das Silber wird an einzelnen Stellen blank niedergeschlagen. Man muss dann die Objecte sogleich aus der Flüssigkeit herausnehmen, den Zinkblock, wie vorstehend angegeben worden, reinigen und den Gegenstand nochmals in die Silbersolution einhängen. Ich habe oft Gelegenheit gehabt, wahrzunehmen, dass fleckig gewordene Figuren von Bronze und Gusseisen, nachdem sie auf's Neue in die Silbersolution eingehangen worden waren, sehr gut matt weiss versilbert wurden.

Nach jedem Gebrauch muss der Apparat sorgfältig gereinigt, eben so der Zinkblock mit Salzsäure von dem schwarzen Ueberzuge befreit und hierauf abgetrocknet werden. Auch muss die metallische Unterlage des Zinks mit Salzsäure gereinigt und die Kochsalzlösung vom gebildeten flockigen weissen Cyanzink abfiltrirt und das innere sowohl wie das äussere Gefäss gut mit Wasser ausgewaschen werden. Auch ist es nothwendig, den Kupferstab, um welchen der Platin- oder Silberdraht gewickelt wird, stets recht blank zu erhalten. Endlich ist es zweckmässig, für jedes Metall, welches man versilbern will, eine besondere Quantität der Silbersolution besonders aufzubewahren und nicht in einer und derselben Quantität verschie-

dere Metalle zu versilbern. Hat man einige Zeit mit derselben Silberlösung versilbert, so setzt man derselben wieder etwas aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd hinzu und, wenn der hierdurch entstehende weisse Niederschlag sich nicht wieder klar auflöst, noch etwas von der Lösung des Cyankaliums in gleichen Theilen Wasser, bis Alles sich klar auflöst.

Ich habe mit folgenden Metallen Versuche angestellt.

Reliefs von Neusilber wurden ganz gut versilbert; Statueten von Bronze und Messing, wie auch gepresste Gegenstände derselben Legirungen, wurden sehr gut versilbert. Die Drähte von Platin wurden schön weiss. Stäbe von Stahl wurden gut versilbert, doch haftete die Versilberung bei weitem fester auf vorher durch Eintauchen in eine Lösung von Kupfervitriol verkupferte Stäbe. (Es versteht sich, dass die überkupferten Stäbe erst wieder völlig trocken sein mussten.) Statuetten von Gusseisen, vorher gut gereinigt, werden gut versilbert, ohne dass es nothwendig war, dieselben vorher zu verkupfern. Löffel von Zinn und kleine Schälchen desselben Metalles wurden ebenfalls versilbert, allein die Versilberung haftete bei weitem fester, wenn diese Gegenstände vorher verkupfert worden waren, widerstand aber nicht dem Druck des Polirstahls. Sind die Gegenstände vorher etwas durch Abreiben mit feinem Sand und Wasser rauh gemacht, so haftet das Silber fester. Vielleicht hilft eine vorherige Verkupferung mit Cyankupfer, in Cyankalium gelöst. Ich werde diesen Versuch später noch anstellen. — Ueber galvanische Verbleiung und Bronzirung hoffe ich ebenfalls später noch Untersuchungen anzustellen.

Die Farbe der Versilberung ist derjenigen gleich, welche man durch die sogenannte kalte Versilberung erhält, d. h. durch Anreiben von feinem Silberpulver, erhalten durch Fällung einer Silberlösung vermittelst metallischen Kupfers und Mischen des Silberpulvers mit Kochsalz und Weinsteinpulver. So schön auch die weisse Farbe dieser Versilberung ist, so lässt sie sich doch nicht auf alle Gegenstände praktisch anwenden, weil die Form derselben nicht immer diesem Anreiben günstig ist; es ist daher von praktischem Werth, in der galvanischen Versilberung eine Methode kennen gelernt zu haben, welche dieselbe schöne Versilberung liefert und durchaus unabhängig von der Form der zu versilbernden Objecte ist. Ich will noch bemerken, dass man Gegenstände von Messing

und Bronze auch dadurch versilbern kann, dass man dieselben in der Silberesolution kocht; es bildet sich aber, besonders bei Anwendung der zuerst genannten Flüssigkeit, ein bedeutender rothbrauner Niederschlag, wodurch die versilberten Gegenstände sehr leicht röthlich werden.

So weit gehen die Erfahrungen, die ich über die Versilberung auf galvanischem Wege gemacht habe. Meine Absicht bei Mittheilung derselben ist durchaus keine andere als die, zu zeigen, dass eine solche Versilberung auch ohne Anwendung von galvanischen Batterien ausführbar ist, worauf ich bereits in der vorstehenden Mittheilung über die galvanische Vergoldung aufmerksam gemacht habe. Ich glaube durch eine grosse Anzahl angestellter Versuche mit Bestimmtheit bewiesen zu haben, dass sowohl die galvanische Vergoldung als die Versilberung ohne Anwendung von Batterien ausführbar ist. Die Wahl ist nun dem Praktiker frei gelassen, je nach seiner Einsicht die eine Methode oder die andere zu seinem Zwecke anzuwenden.

Schliesslich bemerke ich noch, dass es auch schon von Anderen in Anregung gebracht worden ist, ohne Anwendung galvanischer Batterien sowohl zu vergolden, als auch zu versilbern; ich verweise hier auf eine vor ganz kurzer Zeit erschienene Schrift: „*v. Frankenstein, über Contact-Vergoldung und Versilberung, ohne Anwendung irgend eines Apparates, für jeden Gewerbsmann anwendbar. Mit Abbildungen von vergoldeten und versilberten Metallblechen. 1842.*“ Jedenfalls beweist das Erscheinen dieser Schrift, dass auch von Anderen erkannt worden ist, wie es unter Umständen sehr wünschenswerth, ja vielleicht in manchen Fällen sogar Bedürfniss sein dürfte, auch *ohne* Anwendung galvanischer Batterien zu vergolden und zu versilbern.

XLIII.

Über einen chlorhaltigen Lithionglimmer.

Von

W. STEIN.

Alles Lithion, das bei den Struve'schen Anstalten zur Darstellung der Mineralwässer verwandt wird, wird an der Dresdner Anstalt aus einem lithionhaltigen Glimmer dargestellt, der in der Regel von Altenberg im Sächsischen Erzgebirge kommt. Es werden gewöhnlich 16 Ctr. davon auf einmal in Arbeit genommen; der Glimmer wird gepocht, mit Kalk gemengt, geglüht und weiter behandelt, wie es in Berzelius's Lehrbuche angegeben ist. Obgleich nun bei dieser Operation eine Hitze angewandt wird, die Alles austreibt, was nicht feuerbeständig ist, so findet sich doch bei der weitern Bearbeitung des Minerals ein Stoff, unstreitig organischen Ursprungs, der die Flüssigkeiten braun färbt und beim Abdampfen durch Verkohlen die Salze schwärzt. Die Gegenwart dieses Stoffes, die, ausser der braunen Färbung, sich beim Abdampfen der salzsauren Flüssigkeiten durch einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch zu erkennen giebt, ist um so lästiger, weil er sich nicht unmittelbar durch Behandlung der Flüssigkeiten mit thierischer Kohle entfernen lässt. Es müssen die Salze zur Trokkenheit gebracht, stark geglüht, in Wasser wieder gelöst und nun erst mit Thierkohle behandelt werden; manchmal gelingt es sogar erst nach wiederholtem Glühen und Behandeln mit Kohle, den lästigen und hartnäckigen Begleiter zu entfernen. Ausser diesen Unannehmlichkeiten, die die Arbeit beschwerlich und zeitraubend machen, finden aber dabei auch noch Verluste an Chlorlithion statt, das sich bei dem angewandten Hitzegrade verflüchtigt.

Um ein Mittel zur Abhülfe dieser Uebelstände aufzufinden, beabsichtigte ich, die Natur des genannten Stoffes näher kennen zu lernen. Ich suchte ihn zu diesem Zwecke durch absoluten Alkohol aus dem gepochten Glimmer auszuziehen, indem ich ungefähr ¼ Pfd. des letztern wiederholt damit auskochte. Der Alkoholauszug hinterliess nach dem Verdampfen einen braungefärbten Rückstand, der allerdings den organischen Stoff in geringer Menge, zu meinem Erstaunen aber auch eine Spur

Chlorlithion enthielt. Es verbrannte der Alkohol nämlich mit unverkennbar rother Flamme, und wenn ich den gesammten Rückstand mit einigen Tropfen destillirten Wassers auszog, erhielt ich eine Flüssigkeit, die durch salpetersaures Silber weiss gefällt wurde und, mit phosphorsaurem Natron abgedampft, beim Wiederauflösen einen unlöslichen Rückstand hinterliess.

Diese Erscheinung war interessant, weil bis jetzt in keiner Glimmerart Chlor nachgewiesen war und in dem vorliegenden Falle dasselbe, mit Lithion verbunden, sogar durch Alkohol ausgezogen werden konnte.

Um die Menge des auf diese Weise auszlehbaren Lithions zu bestimmen, nahm ich von den Bruchstücken, wie sie zum Pochen und weitern Verarbeiten verwandt werden, solche, die mir am reinsten erschienen, zerrieb sie im Achatmörser unter Zusatz von destillirtem Wasser, welches ich später durch Verdunsten wieder entfernte, und kochte 7,925 Gr. wiederholt mit Alkohol aus. Ich erhielt jedoch beim Abdampfen der Auszüge nur einen geringen, kaum wägbaren Rückstand, der bräunlich gefärbt war. Mit destillirtem Wasser behandelt, wurde aber die filtrirte Flüssigkeit durch salpetersaures Silber getrübt und zeigte auch durch phosphorsaures Natron, auf die gewöhnliche Weise damit behandelt, Lithion an.

Da ich meinen Zweck nicht vollständig erreicht hatte, so nahm ich nun eine Analyse des ganzen Minerals vor.

Ehe ich zur Beschreibung derselben übergehe, will ich noch das Verhalten des Glimmers gegen Säuren und in der Hitze erwähnen. Schwefelsäure zersetzt ihn bekanntlich vollständig; Salzsäure und Salpetersäure thun diess nur zum Theil.

Kocht man das gepulverte Mineral mit reiner Salpetersäure, so wird die erhaltene Flüssigkeit alsdann durch salpetersaures Silberoxyd getrübt, wodurch man sich leicht von der Gegenwart des Chlors überzeugen kann.

Salzsäure, damit gekocht, färbt sich gelb, ohne dass Geruch nach Chlor wahrnehmbar ist. Aus dieser Flüssigkeit lässt sich durch kohlensauren Kalk Eisenoxyd fällen, und wird nach längerem Stehen die über demselben stehende Flüssigkeit abfiltrirt, so bewirkt Kaliumeisencyanür in derselben noch einen blassblauen Niederschlag, der sich später dunkler färbt.

Beim Glühen im bedeckten Tiegel verloren 0,522 Gr. 0,008

Gr. an Gewicht, oder 1,53 p. C. Hierbei wird der Glimmer braun, durch mehrmaliges Auskochen mit Salzsäure aber wieder weiss, durch Entziehung von Eisenoxyd.

Aus dem Verhalten gegen Salzsäure und dem Braunwerden beim Glühen scheint hervorzugehen, dass wenigstens ein Theil des Eisens als Oxydul in dem Glimmer enthalten ist und sich beim Glühen höher oxydirt. Hiernach müsste man eine Gewichtszunahme beim Glühen erwarten, wenn nicht flüchtige Stoffe in überwiegender Menge dabei weggehen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden 3,095 Gr. des feingepulverten Minerals mit dem vierfachen Gewichte reinen kohlensauren Natrons zusammengeschmolzen, die erhaltene Masse mit destillirtem Wasser und Salpetersäure aufgelöst und der sauren Flüssigkeit nach Abscheidung der Kieselerde salpetersaures Silber zugesetzt.

Der Niederschlag, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter von schwedischem Papier ausgewaschen und längere Zeit bei 100° getrocknet, wog 0,050 Gr. = 0,01233 oder 0,4 p. C. Chlor.

Der Chlorgehalt ist demnach äusserst gering und wahrscheinlich die ganze Menge desselben an Lithion gebunden, dessen Quantität demnach 0,5 p. C. betragen würde.

Die genannte Menge des Minerals lieferte ferner im Ganzen, d. h. mit Einschluss von 0,005, die beim Abdampfen und Wiederauflösen der löslichen Salze zurückblieben:

1,455 Kieselerde oder 47,01 p. C.
0,630 Thonerde — 20,55 —
0,443 Eisenoxyd — 14,34 —

Aus 3,092 Gr., welche mittelst Schwefelsäure zersetzt wurden, erhielt ich:

1,418 Kieselerde = 46,92 p. C.
0,050 Manganoxydoxydul = 1,53 — Oxydul,
1,506 Platinchlorid-Kalium = 9,62 — Kali,
0,307 Chorlithium = 4,33 — Lithion.

Das Fluor, welches ich zuerst nach einigen oberflächlich angestellten Untersuchungen ganz fehlend glaubte, wurde in einem besondern Versuche bestimmt.

2,345 Gr. wurden mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, die Masse mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Flüs-

sigkeit unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak durch Abdampfen concentrirt, vom Niederschlage abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt und nach längerem Stehen in einer verkorkten Flasche mit Ammoniak im Ueberschusse und Chlorcalcium versetzt. Der erhaltene Niederschlag, gut ausgesüsst und ausgeglüht, wurde dann mit salzsaurem Wasser behandelt, wieder ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,071 oder 1,431 p. C. Fluor.

Beide Analysen zusammengenommen, bestand also der untersuchte Glimmer in 100 Th. aus:

Kieselerde	47,01	
Eisenoxyd	14,34	oder 12,569 Oxydul,
Thonerde	20,35	
Manganoxydul	1,53	
Kali	9,62	
Lithion	4,33	
Fluor	1,43	
Chlor	0,40	
	99,01	
Glühverlust	1,53	
	100,54.	

Ausserdem fand ich noch Spuren von Kalk und Wismuth. Nimmt man an, dass alles Fluor an Kalium gebunden und das Eisen als Oxydul in dem Mineral enthalten ist, so ist das Verhältniss des Sauerstoffes der Basen zu dem der Säure folgendes:

47,01 Kieselerde = 24,43 Sauerstoff.

	12,56 Eisenoxydul	= 2,88	Sauerstoff	16,45.
	20,35 Thonerde	= 9,50	—	
	1,53 Manganoxydul	= 0,34	—	
(nach Abzug des an Fluor gebundenen)	7,82 Kali	= 1,33	—	
(das an Chlor gebund. kommt nicht in Betracht)	4,33 Lithion	= 2,40	—	

Der Sauerstoff der Basen verhält sich also zu dem der Kieselerde wie 1:1,5, und die Formel würde demnach sein, wenn wir die verschiedenen Basen mit B bezeichnen, $B_2 Si O_3$.

Turner hat einen Glimmer von Altenberg analysirt *),

*) Vergl. Lehrb. der Oryktognosie, von Blum, S. 200.

und seine Zahlen weichen sehr von den meinigen ab. Vergleicht man aber die Analyse des Glimmers von Zinnwalde durch C. G. Gmelin*) mit der Turner'schen, so findet man einen eben so grossen Unterschied, den man eben so wenig erwarten sollte, da Zinnwalde von Altenberg nur ½ Stunde entfernt liegt. Meine Analyse nähert sich mehr der von Gmelin, doch weicht sie in mehreren Puncten auch von dieser ab.

Vergleicht man in den Analysen der genannten Chemiker die Sauerstoffmengen der Basen mit der der Kieselerde unter denselben Voraussetzungen, die ich oben bei der meinigen gemacht habe, so verhalten sich in der Gmelin'schen erstere zu letzterer = 1:2 oder $B^3SiO_3^2$, in der Turner'schen sind sie sich nahe gleich, nämlich = 17,13:20,9.

Hieraus geht hervor, dass die Zusammensetzung des Glimmers an einem und demselben Fundorte veränderlich ist und dass, wenn in früheren Analysen sich kein Chlor aufgeführt findet, diess keineswegs einem Uebersehen zugeschrieben werden kann.

Sehr auffallend tritt diese Veränderlichkeit beim Fluor hervor, dessen Menge indessen nicht mit der Menge des Kali's zu- oder abnimmt. Meine oben gemachte Voraussetzung ist daher auch keine durch die Thatsachen begründete, aber, wie sich von selbst versteht, für das Resultat der Berechnung, worauf es nur ankam, völlig gleichgültige, da immer für 1 Aeq. Fluor 1 At. Sauerstoff der Basen in Abzug zu bringen war.

*) S. ebendaselbst.

XLIV.

Ueber Reiset's Bemerkungen zu der neuen Methode der Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen, so wie über den Antheil des Stickstoffes der Atmosphäre an vorgeblichen Ammoniakbildungen.

Von

HEINRICH WILL.

(Annalen der Chemie und Pharm. Jan. 1843.)

Die von Varrentrapp und mir *) beschriebene Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen ist von vielen Chemikern, der Leichtigkeit der Ausführung sowohl, als auch der Sicherheit und Schärfe in den damit zu erlangenden Resultaten wegen, mit ungetheiltem Beifalle aufgenommen worden. Hr. Reiset hat indessen der *Académie des sciences* in Paris **) eine Abhandlung eingereicht, worin er durch dem ersten Anblicke nach sehr überzeugende Versuche zu beweisen versucht, dass die erwähnte Methode mit 2 Fehlerquellen behaftet sei, wovon namentlich die eine im Falle ihrer Richtigkeit schon hinreichend sein würde, die Anwendung der neuen Methode gänzlich zu verbannen.

Die Ursache dieser ersten hauptsächlich in Betracht zu ziehenden Fehlerquelle soll nach Hrn. Reiset die sein, dass der Stickstoff der atmosphärischen Luft bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Materien durch ein Alkalihydrat Antheil an der Ammoniakbildung nimmt, in Folge dessen man immer und namentlich bei sehr kohlenstoffreichen, schwer verbrennlichen, leicht zur Cyanbildung geneigten Materien den Gehalt an Stickstoff zu hoch finden müsse. Diese Fehlerquelle zieht eine andere nach sich und wird um so bedeutender, als nach den Untersuchungen von Faraday ***), die von Reiset bestätigt werden, sehr viele stickstofffreie Materien beim Zusammenschmel-

---

*) Dies. Journ. XXIV. 303.

**) Dies. Journ. XXVII. 34.

***) *Quaterl. Journ. of Science. T. XIX. p. 16.* u. Poggend. Ann. III. 455.

zen mit den Hydraten der Alkalien nicht unbeträchtliche Quantitäten Ammoniak bilden. Zu diesen stickstofffreien, Ammoniak erzeugenden Materien gehört namentlich *Zucker*, welche Substanz bei der Analyse sehr stickstoffreicher Materien von uns als Zusatz vorgeschlagen wurde, um die Heftigkeit der Absorption des Ammoniaks durch die Salzsäure zu vermindern.

Die von Varrentrapp und mir ausgeführten zahlreichen Analysen stickstoffhaltiger Materien hätten sämmtlich, wenn diese Ammoniakbildung wirklich stattfindet und eine constante Fehlerquelle wäre, einen sehr beträchtlichen Ueberschuss an Stickstoff ergeben müssen, der namentlich bei der Analyse des Ammelins sehr hervorgetreten wäre, wo wir ein dem der Materie gleiches Gewicht Zucker zumischten. Die Genauigkeit und Schärfe der von uns erhaltenen Resultate bei Materien von ganz genau bekannter Zusammensetzung könnte demnach nur dem Zufalle zugeschrieben werden, oder vielleicht einer andern, die eben erwähnte genau compensirenden Fehlerquelle.

Wir glaubten durch die in unserer Abhandlung erwähnten Versuche, in denen wir Stickgas und Wasserstoffgas über ein in einer Glasröhre glühendes Gemenge von verkohltem Weinstein und Kalk oder von *reiner Kohle* und *Natronkalk* leiteten und wobei sich nicht so viel Ammoniak erzeugte, dass es als Platinsalmiak bestimmbar gewesen wäre, um so mehr jedem Vorwurf einer Fehlerquelle von dieser Seite zu begegnen, als in dem Gemenge von Natronkalk und Kohle, durch den bei der Verbrennung der Kohle auf Kosten des Sauerstoffes des Hydratwassers frei werdenden Wasserstoff, so wie durch die Schwerverbrennlichkeit derselben alle Bedingungen zur Ammoniak- oder Cyanbildung gegeben sind.

Hr. Reiset scheint übersehen zu haben, dass auch feinzertheilte Kohle, ganz so wie eine organische Materie, durch die Hydrate der Alkalien oxydirt wird, und wirft uns vor, dass wir vernachlässigt hätten, auf bestimmte Art darzuthun, dass die von Faraday beobachteten Thatsachen, wonach stickstofffreie organische Materien, wie Zucker, essigsaures Kali, kleesaurer Kalk, weinsaures Bleioxyd u. s. w., beim Glühen mit Kali-, Natron- und Barythydrat unter Luftzutritt merkliche Quantitäten Ammoniak geben, ohne Einfluss auf die Resultate des neuen analyti-

schen Verfahrens seien. Er hat diess nun für uns übernommen, und seine Versuche, die mit Zucker oder mit Stearin angestellt wurden, gaben ihm bei der Verbrennung mit Natronkalk unter denselben Umständen wie bei Ausführung einer Stickstoffbestimmung die folgenden, sehr merkwürdigen Resultate:

Zucker.	Erhalt. Platin.	Erh. Stickstoff.	Stickst. in 100 Th.
0,250	0,02650	0,0038	1,52
0,500	0,05250	0,0075	1,50
1,000	0,0890	0,0127	1,27
1,500	0,104	0,0149	1,00
2,000	0,10725	0,0153	0,75.

Hiernach stünde die sich bildende Ammoniakmenge genau im Verhältnisse zu dem Gewichte des angewandten Zuckers bis zu *einem* Gr.; bei *mehr* Zucker erhält man nicht mehr Ammoniak.

Reiset erhielt ferner von 1 Gr. Stearin 0,06475 Platin = 0,0092 Stickstoff, und in zwei anderen Versuchen mit Zucker, wobei die Verbrennung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ausgeführt wurde (von 1 Gr.) — 0,03375 und 0,034 Platin = 0,0048 Stickstoff.

Aus diesen beiden letzteren Versuchen, wonach also stickstofffreie Materien in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ebenfalls Ammoniak liefern, schliesst Reiset, dass das alkalische Gemenge die Fähigkeit besitze, Stickstoff so innig und festhaftend zu condensiren, dass letzterer durch einen 6 Stunden lang fortgesetzten Wasserstoffstrom nicht vollständig ausgetrieben werden könne, und dass dieser Verdichtungszustand, als dem *Status nascens* nahe kommend, den Stickstoff fähiger mache, Verbindungen einzugehen.

Als fernere Stütze seiner Beobachtungen über die Fehlerhaftigkeit unserer Methode führt Hr. Reiset noch die Analyse des Cinchovatins, einer von Manzini in der Jaën-China entdeckten organischen Salzbase an, wonach in einem Falle, wo die Verbrennung unter Zusatz von Zucker ausgeführt wurde, beinahe 5 p. C. Stickstoff mehr erhalten wurden, als die Rechnung verlangt. Es gaben nämlich:

0,502 Cinchovatin 0,949 Platinsalmiak = 11,93 p. C. Stickstoff.

Die Rechnung nach der Formel $C_{46}H_{54}N_4O_8$ verlangt aber nur 7,16 p. C.

Der Ueberschuss von 4,8 p.C., der hier erhalten wurde, beträgt, in Gewicht ausgedrückt, 0,024 Gr. Stickstoff, oder dem Volumen nach nahe zu 25 Cb. C., bei den obigen Versuchen mit Zucker 0,015 Gr. Stickstoff, die also nach Hrn. Reiset in dem Natronkalke condensirt waren und so Antheil an der Ammoniakbildung nahmen.

Erwägt man nun, dass die Zersetzung schwer verbrennlicher organischer Materien durch die Hydrate der Alkalien erst bei einer der Glühhitze nicht sehr fern liegenden Temperatur vor sich geht, dass ferner die Erhitzung des Röhreninhaltes durch die umgelegten Kohlen nicht so plötzlich sein kann, um augenblicklich die zur Zersetzung nothwendige Temperatur hervorzubringen, sondern dass die Wärme, wenn auch rasch, doch nur allmählig in das Gemenge eindringt und die darin eingeschlossene oder condensirte Luft ausdehnt und grösstentheils verdrängt, so begreift man kaum, wie Hr. Reiset auf die Vorstellung kommen konnte, dass in dem Gemenge *verdichteter* Stickstoff Antheil an der Ammoniakbildung nehmen könnte. Er führt zwar einen Versuch an, der scheinbar diese Ansicht unterstützt, wo bei Verbrennung von 1,500 Gr. Zucker unter Hinüberleiten von atmosphärischer Luft, also durch Erleichterung der Verbrennung, statt 0,0149 Gr. Stickstoff nur 0,0099 erhalten wurden. Durch Hinüberleiten von reinem Stickgas während der Verbrennung liess sich die Ammoniakbildung nicht vermehren. Ich werde weiter unten hierauf zurückkommen.

Ich habe die Versuche Reiset's wiederholt und zum Theil auch abgeändert und bin zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt.

1,214 käuflicher Candiszucker gaben, durch Verbrennen mit der gewöhnlichen Mischung von Natronkalk, wobei dieselbe nicht vorher erhitzt worden war, Eindampfen mit Platinchlorid und Glühen des gewaschenen Rückstandes, 0,006 metallisches Platin = 0,00086 Stickstoff = 0,07 p.C. des verbrannten Zuckers.

0,386 reine, aus Alkohol umkrystallisirte Talgsäure gaben 0,002 metallisches Platin = 0,00028 Stickstoff.

0,430 im hiesigen chemischen Laboratorio dargestellte, mit Schwefelsäure ausgewaschene Erbsenstärke gaben 0,005 metallisches Platin, entsprechend 0,00071 Stickstoff.

Von der nämlichen Stärke unterwarf ich 1 Gr. der trock-

nen Destillation. Das Destillat wurde, mit etwas Salzsäure vermischt, eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt und wieder verdampft. Nach dem Behandeln mit Alkohol und Aether blieb eine Quantität Platinsalmiak, die nach dem Glühen 0,004 metallisches Platin hinterliess. Das bei der Verbrennung mit Natronkalk erhaltene Ammoniak war also wenigstens theilweise in der Stärke enthalten und kein Product der Operation.

Zu den nachstehenden beiden, ganz in der Art wie eine gewöhnliche Verbrennung ausgeführten Versuchen nahm ich kurz vor dem Einbringen in die Röhre geglühten Natronkalk.

1,000 Talgsäure hinterliess, in einer $1\frac{1}{2}$ Schuh langen und $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Röhre mittelst Natronkalk zersetzt, nach dem Verdampfen mit Platinchlorid und Wiederauflösen in Aether-Alkohol keine sichtbare Spur von Platinsalmiak.

2,000 Gr. gepulvertes metallisches Zinn lieferten nach dem Glühen mit Natronkalk und Behandeln der mit Platinchlorid eingedampften Salzsäure mit Alkohol und Aether eine äusserst geringe Menge eines gelben Pulvers, das sich allerdings wie Platinsalmiak verhielt.

In den folgenden Versuchen wurde während der successiven Oxydation der Materie durch das Alkalihydrat entweder ein Strom atmosphärischer Luft oder Stickgas durch die Röhre geleitet. Sowohl die atmosphärische Luft, wie auch das Stickgas waren durch Schwefelsäure getrocknet, die man durch Erhitzen mit Eisenvitriol von Stickoxyd befreit hatte.

Das Volumen der durchgeleiteten Luft betrug meistens 3—4000 Cb. C. und die Verbrennung wurde bei den 2—3 Stunden dauernden Versuchen vom vordern Ende der Röhre nach hinten so geleitet, dass in jedem Zeitmomente die Bedingungen zur Ammoniakbildung gegeben waren.

4,000 Gr. vollkommen reiner umkrystallisirter Zucker, mit einer grossen Menge Natronkalk in einer $2\frac{1}{2}$ Schuh langen Röhre unter Hinüberleiten von Luft geglüht, gaben keine Spur von Platinsalmiak.

20 Gr. gewöhnliches gepulvertes metallisches Zinn lieferten, auf gleiche Weise mit Natronkalk oxydirt, eine unwägbare Menge eines gelblichen Pulvers. Dass das Zinn hierbei

auf Kosten des Alkalihydrats oxydirt wurde, zeigte die ununterbrochene Wasserstoffentwickelung.

4,300 Gr. umkrystallisirter Zucker wurden nach und nach durch den Tubulus in eine Retorte gebracht, in der sich schmelzendes Natronhydrat befand und deren Hals schief aufwärts stand. An dem mit der Retorte verbundenen Absorptionsapparate war ein Aspirator angebracht, so dass die sich bildenden gasförmigen Producte, dem Luftstrome folgend, die Salzsäure passiren mussten. Es wurde nur eine äusserst geringe Spur von Platinsalmiak erhalten. — Der nämliche Versuch mit Zinn, Zink, reinem metallischem Eisen wiederholt, lieferte immer Platinsalmiak, jedoch so unbedeutende Spuren, dass in den meisten Fällen die Wägung unterlassen werden musste.

Wurde statt Natronhydrat Kalihydrat genommen, so erhielt ich immer Kaliumplatinchlorid, indem durch die stürmische Wasserstoffentwickelung Theilchen des Alkali's bis in die Salzsäure mit fortgerissen werden.

In einem andern Versuche wurden 20 Gr. metallisches Zinn mit frischgeschmolzenem Natronhydrat in einer schwach U förmig gebogenen Röhre unter Hinüberleiten von atmosphärischer Luft zum Schmelzen erhitzt, so dass während der ganzen Dauer der Operation immer neue Quantitäten Luft mit dem freiwerdenden Wasserstoffe in Berührung kamen. Ich erhielt so 0,008 Platinsalmiak = 0,00057 Stickstoff. — Ein Versuch mit Stickgas statt der atmosphärischen Luft gab ein ganz gleiches Resultat, nämlich 0,007 Platinsalmiak.

Diese Versuche zeigen schon zur Evidenz, dass das Stickgas der Atmosphäre sich mit Wasserstoff in *Statu nascenti* keineswegs zu Ammoniak verbinden kann. Die in den meisten Fällen erhaltene äusserst geringe Quantität von Ammoniak musste demnach eine andere Quelle haben, die aber, wie es schien, äusserst schwierig auszuschliessen ist. Es gelang mir dieses indessen doch auf folgende Weise.

Ich schmolz Natronhydrat im Silbertiegel, bis es ruhig floss, und mischte alsdann eine geringe Menge reines Eisen (aus Oxyd mittelst Wasserstoff reducirt) hinzu. Dieses oxydirte sich darin leicht unter Wasserstoffentwickelung. Es wurde in eine vollkommen reine, vorher erhitzte Silberschale ausgegossen, nach dem Erkalten in letzterer in Stücke zerschlagen, in eine vorher ge-

glühte, schwach gebogene, ½ Zoll weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und sogleich 4—5 Gr. reines, mittelst Wasserstoff reducirtes Eisen hineingeschüttet. Die Röhre wurde nun durch untergelegte Kohlen erwärmt und Stickgas oder Luft hinübergeleitet. Die anfangs durchströmende Luft zeigte meistens einen äusserst geringen Ammoniakgehalt gegen feuchtes Dahlienpapier oder einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Stab. Diese Ammoniakentwickelung war aber nur kurze Zeit bemerkbar und hörte immer auf, bevor die Oxydation des Eisens unter Wasserstoffentwickelung anfing. Wenn diese eintrat, legte ich den Absorptionsapparat vor und hielt das Alkali im Schmelzen, bis alles Metall oxydirt war. Ich bekam alsdann bei genauer Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln niemals Platinsalmiak.

Den nämlichen Versuch wiederholte ich mit gleichem Resultate mit vollkommen reinem krystallisirtem Zinn, wie man es leicht erhält, wenn man einen polirten Zinnstab in einen Cylinder hängt, in welchem mit etwas Salzsäure versetztes Wasser über einer concentrirten Zinnsolution geschichtet ist. Nach 1 bis 2 Tagen hat sich eine prächtige Krystallisation von metallischem Zinn gebildet. Hat man die Metalle vor dem Versuche mit den Fingern berührt oder an der Luft liegen gelassen, so bemerkt man immer eine Ammoniakentwickelung, nicht aber, wenn sie, so wie das Alkalihydrat, kurz vorher erhitzt wurden. Das reine Zinn oxydirt sich mittelst Natronhydrat nur sehr schwierig; man kann es damit Stunden lang im Schmelzen erhalten, bevor es vollkommen oxydirt ist.

Reiset giebt an, dass metallisches Eisen beim Erhitzen mit Kalilauge bis auf 130° und bei Luftzutritt deutlich Ammoniak entwickle, nicht aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Diese Angabe beruht auf einer blossen Täuschung. Reines Eisen kann man mit reiner Kalilauge Stunden lang im Sieden erhalten, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt; die Oxydation geht erst beim Schmelzen des Alkalihydrats vor sich. Erhitzt man mehrere Unzen Kalilauge, die längere Zeit gestanden hat, in einer vollkommen reinen Retorte für sich, so beobachtet man auf die gewöhnliche Weise anfangs immer eine geringe Ammoniakentwickelung, die aber bald ganz aufhört.

Die von Reiset erhaltenen so bedeutenden Quantitäten von

Ammoniak lassen sich nur dadurch erklären, dass seine Mischung von Natron und Kalk ein salpetersaures Salz, wahrscheinlich Salpeter enthielt, der, wie diess schon Faraday angiebt, sehr leicht Ammoniak entwickelt, wenn man die geringste Spur davon mit Zink und einem Alkalihydrat zusammenschmilzt. Hätte Hr. Reiset die von ihm mit Recht bewunderten, die äusserste Gewissenhaftigkeit und Umsicht verrathenden Vorsichtsmaassregeln des berühmten englischen Naturforschers nur einigermaassen befolgt oder beachtet, so wäre er nicht in den Fall gekommen, Fehlerquellen in einer Methode zu finden, welcher von dieser Seite wenigstens kein erheblicher Vorwurf zu machen ist.

Der Salpetergehalt des von Reiset angewandten Natronkalkes wird um so wahrscheinlicher, als dem käuflichen Natron- oder Kalihydrat von den Fabricanten meistens etwas Salpeter zugesetzt wird, um das äussere Ansehen ihres Productes zu heben. Nach dem Resultate von Reiset, wo er 4,8 p. C. zu viel Stickstoff im Cinchovatin erhalten hat, muss seine Mischung nahe zu ½ p. C. Salpeter enthalten haben, wenn man annimmt, dass die Röhre 50—60 Gr. davon enthielt. Diess erklärt auch viel einfacher und ungezwungener die Bildung des Ammoniaks in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so wie auch die begrenzte Zunahme des Ammoniaks mit der Vermehrung des Zuckerzusatzes. Bei 1—1⅓ Gr. Zucker wurde der ganze Salpetergehalt zerstört, weshalb die Ammoniakmenge nicht steigen konnte. Der Stickstoff war hier allerdings in einer Weise condensirt vorhanden, dass er auch durch einen 12- und mehrstündigen Wasserstoffstrom nicht auszutreiben war.

Zur Bestätigung meiner in dem Obigen ausführlich mitgetheilten Versuche erwähne ich hier noch, dass auch Hr. Dr. Fownes in London die Reiset'schen Angaben unrichtig befunden hat. Derselbe theilt mir (in einem Briefe vom 28. Octbr. 1842) Folgendes mit:

„Ich habe Reiset's Versuche über die Verbrennung von Zucker mit dem Gemenge von Soda und Kalk wiederholt und bekam, wie er, zwar ebenfalls Stickstoff, aber statt 1—1,6 p.C. nur 0,06 p.C., — ein grosser Unterschied. Die Quantität von Zucker, welche ich anwandte, betrug immer 10 Gran; in 3 Versuchen erhielt ich 0,1 Gran oder weniger Platinsalmiak,

was man wahrscheinlich der nicht völligen Reinheit der Materien zuschreiben muss."

„Ich mischte ferner 10 Gran Kohle von reinem Zucker mit dem Natronkalke und glühte das Gemenge nach dem gewöhnlichen Verfahren. Auf dem Filter blieb nach dem Auswaschen mit Aether und Alkohol eine so geringe Spur von gelber, nicht krystallinischer Materie, dass ihr Gewicht nicht bestimmbar war."

„10 Gran krystallisirter Weinsäure gaben ferner 0,2 Platinsalmiak = 0,127 p. C. Stickstoff."

„Es ist sehr schwer, sich eine Vorstellung zu machen, dass eine Methode, welche durchgängig so schöne Resultate gibt mit Verbindungen von bekannter Zusammensetzung, mit solchen Fehlerquellen behaftet sein kann, wie sie Reiset voraussetzt. Ich habe im letzten Sommer Ihre Methode öfters angewandt und kenne kaum eine leichter und sicherer auszuführende chemische Operation. Bei Materien, welche wenig Stickstoff enthalten, geht die Verbrennung ganz schön von Statten; wenn sie aber sehr reich daran sind, wie Harnsäure, Harnstoff u. s. w., so ist die Absorption heftig und die Säure wird zurückgetrieben. In solchen Fällen beseitigt die Beimischung von Zucker jede Gefahr."

„Folgendes sind meine Resultate:

Harnsäure:

	I.	II.	III *).	IV *).
Substanz	4,99	5,14	5,21	5,45
Platinsalmik	26,01	26,91	27,25	28,5
Stickstoffprocente	33,08	33,22	33,19	33,19.

Berechnet: 33,36.

4,17 *Harnstoff,* mit etwas Zucker gemengt, gaben 30,65 Platinsalmiak = 46,64 p. C. Stickstoff.

Hippursäure. — I. 8,85 gaben 10,73 Platinsalz = 7,7 p. C. N.
II. 8,24 — 10,2 — = 7,85 —

Allantoïn. — I. 8,23 — 45,61 — = 35,17 —
II. 5,47 — 30,47 — = 35,35 —"

Ich komme nun zur zweiten von Hrn. Reiset aufgefundenen Fehlerquelle der neuen Methode. Sie besteht nach ihm darin,

*) Mit 4 Gran Zucker vermischt.

dem ein Theil des Platinchlorids zu Chlorür reducirt wird, wenn man die salzsaure Flüssigkeit, welche in vielen Fällen flüssige Kohlenwasserstoffe enthält, damit im Wasserbade zur Trockne verdampft. Hiernach müsste man ebenfalls immer zu viel Stickstoff erhalten, da dieses Platinchlorür in Aether und Alkohol unlöslich ist, und diese Fehlerquelle hätte auf das Resultat einen um so schädlichern Einfluss, je mehr die Bedingungen dazu, die durch die Salzsäure sich schwärzenden Kohlenwasserstoffe nämlich, vorhanden sind. Bei einem directen Versuche, den ich deshalb mit Zucker anstellte und bei dem ich die Verbrennung in der Art leitete, dass die in niedrigerer Temperatur sich erzeugenden Kohlenwasserstoffe in Menge auf der Salzsäure schwammen, konnte ich keine Reduction des Platinchlorids durch Verdampfen im Wasserbade wahrnehmen; wenn sie stattfindet, so ist es doch in einem so geringen Grade der Fall, dass das Resultat nicht davon afficirt wird. Dadurch, dass man den vordern Theil der Röhre etwas stark im Glühen erhält, vermeidet man übrigens fast ganz die Bildung der durch Salzsäure zersetzbaren Kohlenwasserstoffe, da diese um so beständiger sind, in je höherer Temperatur sie entstehen.

Die in hohem Grade merkwürdigen und den Stempel der Wahrheit an sich tragenden Versuche von Faraday über Ammoniakentwickelung oder Ammoniakbildung beim Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit einem Metalle oder einer stickstofffreien organischen Materie, die ich in fast allen meinen Versuchen ebenfalls wieder fand (die aber so gering war, dass sie nicht einer Mitwirkung des Stickstoffes der Atmosphäre zugeschrieben werden konnte), so wie die Untersuchung über den Ammoniakgehalt des Regenwassers von Hrn. Prof. Liebig enthalten die ganz einfache Lösung der Frage, woher diese so oft beobachtete, kaum zu vermeidende Ammoniakentwickelung komme.

Die Versuche von Faraday haben den ganz bestimmten Zweck, zu zeigen, dass es irgend eine unbekannte Quelle von Ammoniak gebe und dass der Stickstoff der Luft in seinen Versuchen keine thätige Rolle spiele; sie sind so überzeugend und ohne vorgefasste Meinung angestellt, dass ich nicht umhin kann, hier einen gedrängten Auszug davon zu geben. Sie beweisen,

wie es mir scheint, gerade das Gegentheil von dem, was Hr. Reiset daraus geschlossen hat, und sind für die Frage, ob der Stickstoff der Atmosphäre bei der Verwesung organischer Materien, bei der Oxydation von Metallen mit oder ohne Wasserstoffentwickelung irgend eine die Bildung von Ammoniak bedingende Rolle spielt, von der grössten Wichtigkeit, da die Bejahung oder Verneinung dieser Frage von wesentlichem Einflusse auf die Theorie der Pflanzenernährung ist.

Faraday beobachtete, dass eine organische Materie, die er auf ihren Stickstoffgehalt untersuchen wollte, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat Ammoniak gab, während er keins erhielt, wenn sie in einer Röhre für sich erhitzt wurde. Bei weiterer Ausdehnung seiner Versuche fand er, dass viele stickstofffreie organische Materien diese Erscheinung zeigten, eben so viele Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Blei, Arsen und auch Kupfer. Er bekam z. B. mit Holzfaser, oxalsaurem Kali, oxalsaurem Kalk, weinsaurem Bleioxyd, essigsaurem Kalk, Asphalt sehr merkliche Quantitäten Ammoniak; mit essigsaurem Kali, essigsaurem und weinsaurem Bleioxyd, weinsaurem und benzoësaurem Kali, kleesaurem Bleioxyd, Zucker, Wachs, Olivenöl, Naphtalin sehr wenig und mit Harz, Alkohol, Aether und ölbildendem Gase gar keins. Die Quantität des Ammoniaks nahm mit der Quantität des zum Versuche angewandten Kalihydrats bemerklich zu. Er beobachtete ferner, dass vollkommen reines Kalihydrat, so weit eingedampft, dass es kein Wasser mehr abgiebt, beim Erhitzen für sich kein Ammoniak liefert, dass es aber diese Fähigkeit erlangt, wenn man es einige Zeit der Luft aussetzt. Das Nämliche beobachtete er mit Aetzkalk und Kalihydrat, so wie mit frisch bereiteter Kalilösung, die 24 Stunden stehen gelassen wurde.

Faraday erhielt ferner Ammoniak, als er einen sorgfältig gereinigten Zinkstreifen mit Kalihydrat, das aus Kalium dargestellt war, in einer auf das Sorgfältigste bereiteten Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzte; er konnte aber kein Ammoniak beobachten, wenn er zum Erhitzen mit Zink Kalihydrat anwandte, welches vorher so lange geschmolzen war, dass es kein Wasser mehr abgab. Faraday giebt ferner an, dass das Ammoniak meistens schon wahrnehmbar war, bevor die Zersetzung der dem Versuche unterworfenen Materie unter Entwickelung von Wasserstoff eintrat.

Weinsaures Bleioxyd, mit Kali geglüht und der erkaltete Rückstand mit einem Tropfen Wasser in Berührung gebracht, lieferte Ammoniak.

Weisser Thon von Cornwall, der nach dem Rothglühen 8 Tage der Luft ausgesetzt wurde, lieferte alsdann viel Ammoniak, während eine andere, ganz gleiche Portion dieses Thons, die nach dem Glühen in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, kein Ammoniak gab.

Reiner, in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzter und auf einer Kupferplatte erkalteter Meeressand gab keine Spur Ammoniak, während diess sehr deutlich zu bemerken war, wenn man den nämlichen Sand vor dem Erhitzen einige Augenblicke in der Hand gehalten und mit dem Finger umgerührt hatte.

An diese Versuche schliessen sich offenbar auch die Beobachtungen von Braconnot *) an, wonach viele poröse Mineralien, wie Trapp von Tendon, Eurit, einige Granite, Ophit, Serpentin aus den Vogesen, Amphibol, Muschelkalk u. s. w., bei der Destillation in Glasretorten ein ammoniakhaltiges Product liefern.

Die Versuche, welche Faraday anstellte, zeigen mit der grössten Bestimmtheit, dass das Ammoniak sich nicht erst bildete, sondern dass es in den angewandten Materien entweder schon vorhanden war, oder beim Stehen an der Luft daraus aufgenommen wurde. Die erhaltenen Quantitäten waren äusserst gering, obwohl sie Faraday nicht quantitativ bestimmt hatte.

Ich habe nun in den obigen Versuchen die Richtigkeit der Faraday'schen Angaben bestätigt und zugleich dargethan, dass der Stickstoff der Atmosphäre keinesweges die Fähigkeit besitzt, mit dem Wasserstoffe im Momente der Ausscheidung des letztern aus einer Verbindung sich zu Ammoniak zu vereinigen. Wenn diess der Fall wäre, so mussten in den Versuchen mit Zinn, Eisen und Zucker, in welchen durch das successive Erhitzen der Materie mit dem Alkalihydrat unter fortwährendem Hinüberleiten von Luft oder Stickgas die Bedingungen zur Ammoniakbildung in jedem Zeitmomente der Verbrennung so günstig als möglich dargeboten waren, eine quantitativ bestimmbare und mit der Dauer des Versuches oder der Quantität der Materie

*) *Ann. de chim. et de phys. T. LXVII. p. 104.*

im Verhältnisse stehende Ammoniakmenge erhalten werden. Dies ist nicht der Fall, und bei äusserster Sorgfalt ist man sogar in Stande, jede Spur von Ammoniak zu vermeiden, obwohl Wasserstoff in *Statu nascenti* mit Stickgas zusammentrifft.

Erwägt man nun, dass das Ammoniak einen nie fehlenden Bestandtheil unserer Atmosphäre ausmacht, dass es ferner keine Materie giebt, die leichter von Flüssigkeiten oder porösen Materien absorbirt wird, namentlich wenn diese letzteren zugleich auch die Eigenschaften einer Säure besitzen, so begreift man leicht, dass man, im Besitz der äusserst empfindlichen Mittel zur Entdeckung der geringsten Spuren von Ammoniak, in allen oder fast allen der Luft ausgesetzt gewesenen Materien dieses flüchtige Alkali auffinden muss.

Es erklärt sich hiernach ohne Schwierigkeit, warum Faraday mit dem frisch geschmolzenen ersten Hydrate des Kali's und mit Zink oder Harz, das kein poröser Körper ist, kein Ammoniak beobachten konnte, während doch Harze beim Schmelzen sich gegen die Hydrate in sofern anderen organischen Materien ähnlich verhalten, als sie dadurch ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung zersetzt werden. In manchen Fällen, wo Faraday Ammoniak beobachtete, kann auch ein geringer *Stickstoff*gehalt die theilweise oder alleinige Ursache der Ammoniakentwickelung gewesen sein. Für den Stickstoffgehalt des käuflichen Zinks spricht z. B. der Umstand, dass der flockige schwarze Rückstand, den man bei der Auflösung des Metalles in Schwefelsäure immer erhält, nach sorgfältigem Auswaschen ziemlich bedeutende Quantitäten von Ammoniak entwickelt, wenn er mit reinem Natronhydrat zusammen erhitzt wird. Das Gusseisen enthält nach Schaffhäutl ebenfalls Stickstoff.

Gerade so wie mit den obigen Fällen von angeblicher Ammoniak-*Bildung* verhält es sich mit der in allen Lehrbüchern zu findenden Angabe, dass das Eisen bei seinem Uebergange in Oxyd unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und kohlensäurehaltiger Luft den Stickstoff der letztern bedinge, Ammoniak zu bilden. Diese Entstehung des Ammoniaks, wenn sie wirklich stattfände, setzt voraus, dass das Wasser von dem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff zerlegt werde, was keinesweges der Fall ist; sie setzt ferner voraus, dass der sich entbindende Wasserstoff eine weit grössere

Verwandtschaft zum Stickstoff als zum Sauerstoff der Luft besitze, was unseren gewöhnlichen Erfahrungen gänzlich widerspricht. In höherer Temperatur, wo das Wasser von dem Eisen zerlegt wird, geht ebenfalls keine Ammoniakbildung vor sich, denn Kuhlmann erhielt beim Hinüberleiten von Wasserdampf und Stickgas über zum Rothglühen erhitztes pyrophorisches Eisen nur Wasserstoff und Stickstoff, aber kein Ammoniak.

Ich habe den übrigens schon von Hall *) dem Resultate nach bezweifelten Austin'schen Versuch in der Art wiederholt, dass dabei der Ammoniakgehalt der Atmosphäre (nicht aber ihr Kohlensäuregehalt) so gut wie möglich ausgeschlossen war. In eine 4—5 Liter fassende Flasche brachte ich vorher mit verdünnter Salzsäure von allem Oxyd befreite und mit reinem Wasser gut abgewaschene eiserne Nägel (1½ Pfd.), so wie eine nur den Boden bedeckende Quantität destillirten Wassers. Die Flasche wurde durch eine Schenkelröhre mit einer zweiten kleinern luftdicht in Verbindung gesetzt, die eine geringe Menge sehr verdünnter Salzsäure enthielt. In dem doppelt durchbohrten Korke dieses kleinern Gefässes war eine Röhre angebracht, die mit reiner Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt und durch welche die äussere Luft mit der in der grossen Flasche enthaltenen communicirte. Die vorgelegte verdünnte Salzsäure hatte den Zweck, das sich etwa bildende Ammoniak an dem Uebergange in die Schwefelsäure zu hindern.

Jeden Tag wurde durch eine mit Wachs zu verschliessende zweite Röhre in dem Korke der ersten Flasche die Atmosphäre in der Art erneuert, dass die eintretende Luft die Schwefelsäureröhre passiren musste.

Nach 14—18tägiger Oxydation, wo sich schon eine nicht unbedeutende Quantität Oxyd gebildet hatte, wurde dieses aus der Flasche mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure herausgespült, in Salzsäure vollkommen aufgelöst und die mit Platinchlorid versetzte Flüssigkeit im Wasserbade nahe zur Trockne verdampft. Der Rückstand löste sich wieder vollkommen in Aetherweingeist und setzte auch nach 12stündigem Stehen keinen Platinsalmiak ab. In der vorgelegten Salzsäure war ebenfalls

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XI. p. 42.*

kein Ammoniak aufzufinden. Wenn das Eisen sich hierbei auf Kosten des Wassers oxydirt und der hierdurch in Freiheit gesetzte Wasserstoff im Entstehungsmomente mit dem Stickstoffe der Luft Ammoniak gebildet hätte, so müsste man für jedes Gramm des entstandenen Oxyds, auf obige Weise behandelt, *nahe zu 3 Gr. Platinsalmiak* erhalten. Diess ist eine Quantität, welche der Beobachtung nicht entgehen kann.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass das im Eisenroste beobachtete Ammoniak aus der Atmosphäre stammt.

In einer Abhandlung über die Fäulniss des Holzes erwähnt Hermann *) eines directen Versuches, wonach das Stickgas der Atmosphäre bei der Fäulniss von frischem Holze gerade so aufgenommen werde und wovon ein Theil in Ammoniak übergehe. In den Fäulnissproducten des Holzes fand Hermann bei der Analyse nur $^1/_3$ des Stickstoffes, der nach seinem Versuche sich den Elementen des Holzes zugesellt hat. Er nimmt deshalb an, dass daraus *zwei Drittel* in der Form von Ammoniak *abdunsten*.

Der reinste Verwesungsprocess, den wir kennen, ist die Entstehung der Essigsäure aus dem Alkohol.

Wenn der Stickstoff der Atmosphäre die Fähigkeit besässe, Antheil daran zu nehmen, so müsste man bei der sogenannten Schnellessigfabrication, wo neben dem Alkohol auch die Holzfaser einer langsamen Verwesung unterliegt und wo also die Bedingungen zur Ammoniakbildung ebenfalls gegeben sind, statt reiner Essigsäure ein Ammoniaksalz derselben erhalten. Bis jetzt ist bei diesem Verfahren noch keine Ammoniakbildung beobachtet worden.

Der auf der Oberfläche der Erde vor sich gehende Verwesungsprocess von stickstofffreien oder an Stickstoff sehr armen organischen Materien ist schon seit dem Bestehen dieser letzteren im lebenden Zustande im Gange; er ist so allgemein und überall wahrzunehmen, dass unsere Atmosphäre, da für den *Stickstoff* (als Element) kein Kreislauf wie für den Sauerstoff besteht, mit Ammoniak verpestet und ihr Gehalt an Stickstoff gewiss verringert wäre, wenn dieses indifferenteste aller gasförmigen Elemente die Fähigkeit besässe, als solches zur Ammoniakbildung beizutragen.

*) Dies. Journ. XXVII. 185.

XLV.

Ueber den Arsenio-Siderit.

Von

DUFRESNOY.

Hr. Lacroix, Apotheker, theilte mir Proben einer bräunlich-gelben fasrigen Substanz mit, welche in einer Braunsteingrube bei Romanèche, nahe bei Mâcon, gefunden worden war. Diese fasrige Structur und das Vorkommen des Minerals liessen vermuthen, dass es *Manganoxydhydrat* sei, die Analyse zeigte jedoch, dass es Arseniksäure, Eisenoxyd und Kalk enthielt. Es ist ein arseniksaures Doppelsalz, welches sich in seiner Zusammensetzung von den bekannten Verbindungen sehr unterscheidet. Seine Zusammensetzung ist:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Arseniksäure	34,26	11,89	5
Eisenoxyd	41,31	12,66	6
Manganoxyd	1,29	0,39	
Kalk	8,43	2,36	1
Kieselsäure	4,04	2,10	1
Kali	0,76	—	—
Wasser	8,75	7,99	3.

Daraus folgt die Formel $3F_2As + CAs_2 + 3aq \ldots\ldots + S$.

Die gelatinöse Kieselsäure wurde als fremdartiger Bestandtheil betrachtet. Dass diess überhaupt der Fall sein kann, zeigt der Kalkstein von Champigny bei Paris, welcher 10 p.C. Kieselsäure ohne Spur von Thonerde enthält, und der grüne Sandstein von Vouziers, den Hr. Sauvage untersucht hat und der 56 p.C. Kieselsäure, die in kaustischer Kalilauge löslich sind, enthält; diess zeigt, dass die gelatinöse Kieselsäure mechanisch mit den Mineralien gemengt ist, deren Zusammensetzung ganz deutlich zeigt, dass man sie nicht mit in ihre Constitution aufnehmen kann.

Die Kieselsäure wird häufig in Quellen gefunden, welche kohlensauren Kalk abgesetzt haben; diess hat wahrscheinlich auch bei dem Mineral von Romanèche stattgefunden, welches deutlich das Ansehen einer Concretion darbietet. — Da dasselbe Arsenik und Eisen hauptsächlich enthält, ist es *Arsenio-Siderit* genannt worden. Es bildet concretionsartige fasrige Massen,

welche auf den Knollen des Braunsteines aufsitzen. Die breiten und deutlichen Fasern lassen sich wie bei dem harten Asbest absondern. Das Mineral ist weich und lässt sich mit den Fingern zerreiben; Farbe bräunlich-gelb, wird durch Aussetzen an die Luft dunkler. Vor dem Löthrohre sehr leicht schmelzbar, giebt es die Reactionen des Eisens und des Arseniks zugleich. Spec. Gew. 3,52.

(Compt. rend. T. XVI. p. 22.)

XLVI.

Vorläufige Notizen über Kyanol und Pseuderythrin.

Das Kyanol ist der Untersuchung von Dr. W. Hoffmann zufolge identisch mit Anilin. Das Pseuderythrin ist, wie Dr. E. Schunck entdeckt hat, eine Verbindung von Lecanorin mit Aethyloxyd. Das Nähere über diese Entdeckungen wird in einem der nächsten Hefte der *Ann. d. Chem. u. Pharm.* mitgetheilt werden.

XLVII.

Ueber Inulin.

Im XXVI. Bande dies. Journ. S. 140 wurden die Versuche von Parnell über das Inulin mitgetheilt, nach welchen das aus der Wurzel der Dahlia dargestellte Inulin die Formel $C_{24}H_{42}O_{21}$ hat, während Mulder für das aus *Inula Helenium* und *Leontodon Taraxacum* dargestellte Inulin die Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ gegeben hatte. Croockewit's neuen Versuchen zufolge sind sowohl die Analysen von Parnell als die von Mulder richtig, und das Inulin aus Dahlia ist anders zusammengesetzt als das aus *Helenium* und *Taraxacum*. Vgl. *Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1843.*

XLVIII.

Wirkung starken Feuers auf verschiedene Mineralien.

Prof. Dr. K. G. Zimmermann sagt in seinen Beobachtungen, zu welchen *der grosse Brand in Hamburg* Veranlassung gab, u. A.: „Da durch die Feuersbrunst auch das grosse Mineralienlager des Hrn. Abel zerstört wurde, so hatten wir Gelegenheit, die Wirkung des Feuers auf diese zu beobachten. Der grösste Theil der Mineralien war zerstört durch Schmelzung oder Frittung, besonders die metallischen; nur der Kobalt hatte der Gluth widerstanden, doch war Smalte theils härter und glänzend geworden, theils glasirt, theils in eine schwarze kohleähnliche Substanz umgewandelt. Durch das Verbrennen eines Lagers blauen Papieres war dieses zwar gänzlich zerstört, die Smalte aber unverändert zurückgeblieben und wurde in einen Klumpen zusammengeflossen wiedergefunden. Eisenspath hatte seine Krystallform behalten, war aber in Brauneisenstein umgewandelt. Malachit war zwar geschmolzen, doch erkannte man ihn an der Farbe noch wieder. Alle talkartigen Mineralien hielten die Glühhitze am besten aus; Granaten und Opale blieben unverändert, doch hatte der Eisengranat seinen Glanz verloren und eine gelbbraune Farbe angenommen. Diamanten waren theils gänzlich verbrannt oder trübe und kleiner geworden (so wenigstens sagte mir ein Juwelier); schwarzer Glimmer und Chlorit wurden goldgelb und glichen vollkommen dem Rubellan; Quarz nahm ein blättriges Gefüge an, Kieselguhr wurde in Opal umgewandelt, Thon in Porcellanjaspis. Kalkspath wurde mürbe, hatte zwar zum Theil noch seine Krystallform und brauste noch mit Säuren, fiel aber leicht auseinander; Feuersteine wurden weiss, schmolzen mit Eisen zu einer Breccie zusammen und überzogen sich, vielleicht durch Blei, mit einer grünen Emaille. Schwarze Kreide oder Zeichnenschiefer wurde braun, steinhart und klingend. Granit und Sandstein wurden mürbe und bröcklich, die Granitquadern des Fundaments des Nicolaithurmes zersprangen an der Oberfläche in dünne Blätter.

(Leuchs's polytechn. Zeitung.)

XLIX.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1842. No. 11.

Zerlegung einiger Siebenbürger Tellurerze. Von W. Petz.

Untersuchungen über Schwefelwismuth (s. dies. Journ. XXVII. 65), *essigsaures Uranoxyd, weinsaures Natron-Ammoniak und oxalsaure Doppelsalze.*

Analyse des Seignettesalzes. Vom Grafen F. Schaffgotsch.

Dieselben. 1843. No. 1.

Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure. Von Völckel. (2. Abhandl.)

Zerlegungen verschiedener Mineralien, in dem Laboratorio von H. Rose ausgeführt. (Lithionglimmer, zweiaxiger Glimmer, Disthen, quecksilberhalt. Fahlerz, Xanthophyllit, Asbest vom Ural.)

Ueber Deville's Gasbehälter. Von Rammelsberg.

Archiv der Pharm. Dec. 1842.

Bereitung der Milchsäure und des milchsauren Eisenoxyds. Von Lipowitz.

Bildung des wasserfreien Kupferchlorürs mittelst der galvanischen Kette. Von Jonas.

Reinigung des Antimonsulfurets von arsenigem Sulfür. Von du Menil.

Ann. der Chem. und Pharm. Von Wöhler und Liebig. Jan. 1843.

Ueber Pyrogallussäure und einige adstringirende Substanzen. Von Dr. Stenhouse.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff. Von H. Kolbe.

Ueber das Xyloïdin. Von Buijs Ballot. (Uebersetzung.)

Ueber Chlor-Chondrin. Von Schröder.

Ueber das Protein-Tritoxyd. Von Demselben.

Ueb. d. Zusammensetzung d. Leimes. Von v. Goudoever. (Uebers.)

Ueber Fuselöl des Getreidebranntweines. Von Mulder. (Uebers.)

Ueber Gummigutt. Von Büchner.

Ueber die Zusammensetzung der schwefligsauren Thonerde. Von Gougginsperg.

Analyse des Aventuringlases.

Dieselben. Febr. 1843.

Chem. Untersuchung der Haare. Von van Laer. (Uebers.)

Ueb. d. Zusammensetzung des Inulins. Von Croockwit. (Uebers.)

Ueb. d. Zusammensetzung der Badeschwämme. Von Dr. L. Posselt.

Notiz über den in Alkohol löslichen Bestandtheil des Roggenmehles. Von W. Heldt.

Ueber die Bereitung künstlicher Hefe. Von Fownes. (Uebers.)

Ueber Sauerstoffgasentwickelung aus dem organischen Absatze eines Soolwassers. Von Wöhler u. Ehrenberg.

Versuche über die Quantität der von einem Menschen in 24 Stunden ausgeathmeten Kohlensäure. Von Scharling.

Zur Metamorphosenlehre. Von Dr. H. Hoffmann.

Farbloser Phosphor.

Literatur.

Pharmacopoea universalis, auctore Ph. L. Geiger. Post ejus mortem opus continuavit Fr. Mohr. Partis II. Fasc. IV. (Sal Sodae depuratum — Zincum sulphuricum.) 8maj. Heidelberg, C. F. Winter. 1 Thlr. 15 Ngr.

Hiermit ist das Hauptwerk geschlossen. In einigen Monaten erfolgt noch ein kleines Heft, Nachträge, Vorrede, ausführliches Register und Titel enthaltend.

Traité de la fabrication du Fer et de la Fonte, envisagée sous les rapports chimique, mécanique et commercial; par E. Flachat, A. Barrault et J. Petiet. 1 Vol. in-4, de 1000 pages avec atlas in-fol. de 80 planches. Première partie, en la recevant on paie 75 Fr.

Prix de l'ouvrage entier.: 150 Fr.

Traité de Physique, considérée dans ses rapports avec la chimie et les sciences naturelles; par M. Becquerel. T. I. in-8. 7 Fr. 50 C.

Pelouze, M. E., gründliche Anweisung, künstliche, sehr harte und polirfähige Steine zu verfertigen. Nach der 2. verm. u. verb. französ. Ausgabe bearb. 8. Mit 2 Taf. Abbild. Quedlinburg, Basse. Geh. 15 Ngr.

Chevalier, Ch., die Mikroskope und ihr Gebrauch. Oder vollständ. Handbuch der Mikrographie. Bearb. u. mit Anmerkungen, so wie mit einer Abhandlung über die katadioptrischen Linsen versehen von Fr. S. Kerstein. Mit 6 Tafeln. Gr. 8. Quedlinburg, Basse. 1 Thlr. 15 Ngr.

Neueste und Nützlichste, das, der Erfindungen, Entdeckungen und Beobachtungen in der Chemie, Fabrikwissenschaft und den technischen Gewerbszweigen aus den Jahren 1840 und 1841. (Wohlfeile Gesammtausg. von J. C. Leuchs's allgem. polytechn. Zeitung 1840 und 1841.) Gr. 4. Nürnberg, Leuchs u. Co. Geh. 2 Thlr.

Marquart, Cl., Lehrbuch der prakt. u. theoret. Pharmacie, mit besonderer Rücksicht auf angehende Apotheker und Aerzte. 2. Bd. (Pharmaceutische Chemie u. Präparatenkunde.) 1. Heft. gr. 8. Mainz, Kunze. 18¾ Ngr.

Schmidt, Ch. H., Lehrbuch der Chemie für Färber und Zeugdrukker. 1. Lfrg. gr. 12. Leipz. (Quedlinburg, Schmalz.) Geh. 7½ Ngr. (Das Ganze erscheint in 6 Lieferungen.)

Archiv der Mathematik und Physik, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Lehrer an höheren Unterrichtsanstalten. Herausg. von J. A. Grunert. 3. Thl. in 4 Heften, mit Holzschnitten u. Figurentafeln. Lex.-8. Greifswald, Koch. 3 Thlr.

Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover. Redact.: Karmarsch u. J. H. Hartmann. 29. Lfrg. gr. 4. Mit 2 Kupfertafeln. Hannov., Hahn'sche Hofb. 12½ Ngr.

Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin, Geh. Hofr. u. Prof. 4. Aufl. 1. Bd. 6. u. 7 Lfrg. (Schluss des 1. Bds.) Heidelberg 1843. K. Winter.

Pouillet's Lehrbuch der Physik u. Meteorologie. Von Dr. S. Müller. 3. u. 4. Lfrg. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn. 1843.

Die hydroelektrische Metallüberziehung etc. auf galvanischem Wege. Ausführlich bearbeitet für den Gewerbsmann von Dr. C. F. Hänle. Lahr, in Comm. bei Geiger. 1843.

Handwörterbuch der Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Liebig, Poggendorff u. Wöhler. 2. Bd. 3. Lfrg. (9. Lfrg.) Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1843. (Circulation — Cysticin.)

Winkelblech, K., Bemerkungen zu Schleiden's offenem Sendschreiben an Hrn. Dr. J. Liebig. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. Geh. 3¾ Ngr.

Marcet, F., Experimental-Physik. Zum Selbstunterrichte für Gebildete u. zum Gebrauche in Real- u. polytechnischen Schulen. Nach der 3. Aufl. des Französ. übersetzt von G. Kissling. Mit 6 Figurentaf. 1. Lfrg. gr. 8. Ludwigsburg, Nast. Geh. 7½ Ngr.

XI.

Thermochemische Untersuchungen.

Von

A. CHODNEW.

(Fortsetzung von Bd. XXVIII. S. 116.)

21) In der vorhergehenden Abhandlung *) habe ich die Menge der Absorptionswärme für 1 At. berechnet, indem ich meine Resultate mit den Resultaten des Hrn. Hess in Uebereinstimmung bringen wollte; jetzt aber finde ich für nöthig, für die folgenden Versuche diess zu ändern und die sich entwikkelnde Wärmemenge für 1 Grm. Salz zu berechnen. Wenn man nämlich die Wärmemenge für 1 At. berechnet, so erhält man eine desto grössere Zahl, je grösser das Gewicht des Atoms des aufgelösten Salzes ist; nun sollen wir nach diesen Zahlen auf die Wärmemenge schliessen, welche ihrerseits sich in der Temperaturveränderung äussern muss. Es kann aber bei der Berechnung für 1 At. sich das Gegentheil ergeben; so z. B. wenn man nach den früher erhaltenen Zahlen (§. 19, Wärmemenge für 1 At.) über die Wärmemenge urtheilen wollte, so musste die Temperatur des Wassers bei der Auflösung des wasserhaltigen Natrons bei gleichen Bedingungen viel mehr sinken, als bei der des wasserhaltigen schwefelsauren oder kohlensauren Natrons. In der That jedoch erscheint es ganz anders.

22) Wenn man aber statt dessen die Wärmemenge auf irgend eine Einheit des Gewichtes des Salzes berechnet, so können die für die Wärme erhaltenen Zahlen unter einander verglichen werden, denn die Temperaturveränderung befindet sich dann auch in denselben Verhältnissen. (Es versteht sich von selbst, dass die Menge des Wassers bei einer gleichen Menge der Salze in allen Versuchen sich gleich bleibt.) Deswegen ändert sich die Formel, woraus man die Wärmemenge erhielt, in folgende um:

---

*) Es ist in der vorigen Abhandlung vergessen worden, S. 123 zu den Anfangsbuchstaben G., W., K. die Namen Gmelin, Wattson und Kirwan hinzuzufügen.

$$x = \frac{mt}{a}.$$

23) Auflösung des wasserfreien kohlensauren Natrons, dessen spec. Wärme 0,27275 ist.

	Wasser.	Salz.	Temp.-Unterschied.	Wärmemenge.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,65°	48,03
2. —	300 —	4,255 —	0,67°	49,50
3. —	300 —	4,255 —	0,66°	48,76.

Die Mittelzahl = 48,74.

Diese Zahl aber drückt nicht die ganze Menge der sich entwickelnden Wärme aus, denn ein Theil davon musste den negativen Einfluss der Wärmeabsorption des Salzes bei seinem Uebergange aus festem in tropfbar-flüssigen Aggregatzustand vernichten.

Wenn man annimmt, dass das wasserhaltige, eben so wie das wasserfreie Salz bei Uebergang aus dem festen in den tropfbar-flüssigen Aggregatzustand dieselbe Wärmemenge absorbiren, so muss man zu 48,74 die oben (§. 19, Wärmemenge für 1 Gr.) erhaltene Zahl 55,76 hinzuthun. Dann wird 104,5 die Menge sich entwickelnder Wärme für 1 Gr. wasserfreien kohlensauren Natrons bezeichnen. Freilich machen wir hier eine Voraussetzung, deren Richtigkeit noch bewiesen werden muss; doch in jedem Falle, es mag so sein oder anders (für die Wissenschaft kann es allerdings sehr wichtig sein, diess zu erforschen), kann die Wahrheit dieser Voraussetzung keinen bemerkbaren Einfluss auf die Resultate haben, denn die Quantität des aufgelösten Salzes ist immer sehr unbedeutend.

24) Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Natrons, dessen spec. Wärme 0,23115 ist.

	Wasser.	Salz.	Temp.-Unterschied.	Wärmemenge.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,1°	7,4
2. —	gab dasselbe,			
3. —	400 Gr.	8,51 —	0,15°	7,9.

Wenn man zu dem Mittel dieser 3 Wärmezahlen 7,5 die n §. 19 erhaltene Zahl 55,71 hinzuthut, so bekommt man 63,21 Einheiten der Wärmeentwickelung für 1 Gr. wasserfreien schwefelsauren Natrons.

25) Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds, das nur 1 At.

Wasser enthält, und des wasserfreien Salzes, dessen spec. Wärme 0,1656 ausmacht.

	Wasser.	Salz.	Temp.-Unt.	Wärmem.
1. Versuch mit $\dot{Zn}\,\ddot{S}\,\dot{H}$:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,71°	52,4.

Bei dem zweiten Versuche mit derselben Quantität Wasser und Salz war die Erhöhung der Temperatur 0,75°, und also ist die entsprechende Wärmemenge 55,3. Die Mittelzahl 53,8, um 11,1 vergrössert, macht 64,9 Wärmeeinheiten.

	Wasser.	Salz.	Temp.-Unt.	Wärmem.
1. Versuch mit $\dot{Zn}\,\ddot{S}$:	300 Gr.	4,255 Gr.	1,55°	114,3.
2. —	dasselbe.			

114,3, mit 11,1 zusammengenommen, macht 125,4 Wärmeeinheiten, welche von 1 Gr. wasserfreien schwefelsauren Natrons entwickelt werden.

26) Auflösung der wasserfreien schwefelsauren Talkerde, deren spec. Wärme 0,22159 ist.

	Wasser.	Salz.	Temp.-Unt.	Wärmem.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	2,26°	166,9
2. —	gab dieselbe Wärmemenge.			
3. —	400 Gr.	8,51 Gr.	3,28°	166,1.

Das Mittel aus den 3 erhaltenen Zahlen 166,6, um 15,5 vergrössert, macht 182,1 Wärmeeinheiten.

27) Auflösung des wasserfreien Chlorbaryums, dessen sp. Wärme 0,08957 ist.

	Wasser.	Salz.	Temp.-Unt.	Wärmem.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,15°	11.
2. —	dasselbe.			

Ein andermal habe ich mit derselben Quantität Wasser und Salz einen Temperaturunterschied erhalten, der 0,175° gleich war und 12,4 Wärmeeinheiten entsprach.

Um die ganze Menge der sich entwickelnden Wärme zu erhalten, muss man zu der Mittelzahl 11,4 noch 18,4 hinzurechnen, und dann erhält man 29,8.

28) Auflösung des wasserfreien neutralen phosphorsauren Natrons, dessen spec. Wärme 0,22833 ist.

	Wasser.	Salz.	Temp.-Unt.	Wärmem.
1. Versuch:	300 Gr.	4,255 Gr.	0,65°	48,09
2. —	300 —	4,255 —	0,65°	48,09
3. —	400 —	8,510 —	0,95°	46,36.

Die Mittelzahl ist 47,4; wenn man noch 54,3 hinzufügt, so hat man 101,7 Wärmeeinheiten.

29) Ich werde die Resultate, die sich von §. 22—29 ergeben haben, in einer Tabelle zusammenstellen, wo ich die von den wasserfreien Salzen sich entwickelnde Wärmemenge, die Temperaturerhöhung für 300 Gr. Wasser und 4,255 Salz und die Zahl der Atome des Krystallwassers der wasserhaltigen Salze angeben werde.

Salze.	Temperaturerhöhung.	Wärmemenge für 1 Gr.	Atomenzahl d. Krystallwass.
$\dot{Na}\ddot{C}$	0,66°	104,5	10
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,10°	63,2	10
$\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H}$	0,73°	64,9	6 *)
$\dot{Zn}\dddot{S}$	1,55°	125,4	7
$\dot{Mg}\dddot{S}\dot{H}$ **)	1,45°	122,5	6
$\dot{Mg}\dddot{S}$	2,26°	182,1	7
$\dot{Ba}\dot{Cl}$	0,15°	29,8	2
$\dot{Na}_2\ddot{\ddot{P}}$	0,65°	101,7	10.

30) Nach allen vorhergehenden Versuchen, wovon einige die Temperaturerniedrigung oder die Wärmeabsorption, die anderen aber die Temperaturerhöhung oder Wärmeentwickelung darthun, entsteht die Frage: welcher Ursache die erste und welcher die letzte Erscheinung zuzuschreiben sei. Die Frage aber ist schon längst entschieden. Im erstern Falle geht das Salz bei der Auflösung aus dem festen in den tropfbar-flüssigen Aggregatzustand über und absorbirt dabei nach einem allen Körpern gemeinschaftlichen Gesetze aus dem Medium eine ihm eigenthümliche Wärmemenge, folglich muss die Temperatur dadurch sinken; im letztern Falle aber wird ein wasserfreies Salz, das seiner Natur nach wasserhaltig werden kann und das bei

*) So viele Atome fehlen in $\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H}$ an Krystallwasser, um dieses in wasserhaltiges Salz zu verwandeln.

**) Der Versuch mit diesem Salze ist zu einer andern Zeit angestellt worden und kann nicht für einen ganz genauen gehalten werden.

seiner Auflösung mit Wasser in Berührung steht, mit einem Theile davon chemisch verbunden, denn seiner Natur nach muss es wasserhaltig werden, wenn die dazu nothwendige Bedingung erfüllt ist, und diese besteht meist nur darin, dass das Salz mit einer hinreichenden Quantität Wasser in Berührung kömmt. Also entsteht in unserem Falle eine chemische Verbindung des wasserfreien Salzes mit Wasser, jene chemische Vereinigung aber ist von einer Wärmeentwickelung begleitet.

31) Wenn die Wärmeentwickelung von der chemischen Verbindung des Salzes mit Wasser abhängt, so folgt daraus, dass, mit je grösserer Menge Wasser das Salz sich verbindet und je grösser die Verwandtschaft zwischen dem letztern und dem Wasser ist, desto mehr Wärme sich entwickeln muss, was wir wirklich sogleich sehen werden.

32) In der That ersieht man aus der Tabelle, dass $\dot{Na}\ddot{C}$, $\dot{Zn}\ddot{S}\dot{H}$ und $\dot{Na}_2\ddot{\dot{P}}$ beinahe 10 Wärmeeinheiten für 1 At. Wasser entwickeln, oder, was dasselbe ist, dass die Wärmemengen, die durch die Auflösung dieser Salze in Wasser frei werden, proportional der Zahl der Atome des Krystallwassers sind. Es ist auch bekannt und ich habe es von Neuem bestätigt gefunden, dass kohlensaures und pyrophosphorsaures Natron all ihr Krystallwasser, und schwefelsaures Zinkoxyd nur 6 At. Wasser bei einer Temperatur, die niedriger als 100° C. ist, verlieren.

33) Schwefelsaures Natron entwickelt nur 6,35 Wärmeeinheiten für 1 At. Wasser, obgleich es auch bei derselben Temperatur sein Krystallwasser verliert, und ich glaube, dass dieser Umstand nur der Schwerlöslichkeit des wasserfreien Salzes zuzuschreiben sei.

Das Chlorbaryum, das sein Krystallwasser bei 120° verliert, macht für 1 At. Wasser 14,9 oder beinahe 15 Wärmeeinheiten frei.

34) Das wasserfreie schwefelsaure Zinkoxyd entwickelt 125,4 Wärmeeinheiten; wir haben aber gesehen, dass die ersten 6 At. 64,9 Wärmeeinheiten frei machen, also entwickelt das siebente Atom 60,5 Wärmeeinheiten, d. h. beinahe 6mal so viel wie jedes von den ersten, oder das Doppelte von allen 6 ersten.

Schwefelsaures Zinkoxyd verliert sein letztes Atom Krystallwasser bei ungefähr 250°.

35) $\dot{Mg}\ddot{\dot{S}}\dot{H}$ entwickelt 122,5 Wärmeeinheiten, oder, was dasselbe ist, die ersten 6 At. in schwefelsaurer Talkerde entwickeln 122,5 Wärmeeinheiten und das letzte Atom entwickelt beinahe 60.

Ich kann hier nicht sagen, dass jedes von den ersten 6 At. 20 Wärmeeinheiten frei macht, denn sie sind mit einer sehr verschiedenen Kraft mit dem Salze verbunden, und obgleich das schwefelsaure Zinkoxyd und die schwefelsaure Talkerde der Form ihrer Krystalle nach unter einander so ähnlich sind, so zeigen sie sich doch ganz verschieden in Hinsicht der Verwandtschaft zu ihrem Krystallwasser, denn während bei dem schwefelsauren Zinkoxyd 6 At. Wasser bei 100° weggehen, verliert die schwefelsaure Talkerde ihre ersten 4 At. durch das fortdauernde Stehen über Schwefelsäure, das fünfte Atom wird frei bei 120°, das sechste bei 260° ungefähr und das siebente bei einer Temperatur, die der des Siedepunctes des Quecksilbers nahe steht, so dass in Hinsicht der Verwandtschaft des Wassers man das Salz mit der Schwefelsäure vergleichen kann, worin eben so wie in jenem das erste Atom mit grösserer Verwandtschaft als das zweite, dieses aber mit grösserer als das dritte und dieses wiederum mit grösserer als die 3 oder vielleicht 4 letzten verbunden sind; ich sage die 4 letzten, denn die wasserhaltige Schwefelsäure mit 6 At. Wasser $\dot{H}_6\ddot{S}$ entwickelt noch etwas Wärme, wenn man sie mit Wasser vermischt.

36) Man ersieht aus dem Vorhergehenden, dass, je höher die Temperatur ist, wobei irgend ein Salz sein Krystallwasser verliert, desto mehr Wärme bei der Auflösung des wasserfreien Salzes in Wasser frei wird. Und diess muss auch so sein, denn wie jene Erscheinung, so ist auch diese die Folge der verschiedenen Verwandtschaft, die das Wasser zu dem Salze hat, und die eine kann die andere controliren.

37) Es folgt auch aus den oben erhaltenen Wärmemengen, dass die Verwandtschaft des Wassers zu dem wasserfreien Salze im kohlensauren und pyrophosphorsauren Natron ($\dot{Na}_2\ddot{\dot{P}}+10\dot{H}$), eben so wie die der ersten 6 At. Wasser im schwefelsauren

Zinkoxyd dieselbe ist, dass aber das letzte Atom in dem schwefelsauren Zinkoxyd und der schwefelsauren Talkerde mit einer Verwandtschaft, die 6mal so gross als die in dem oben erwähnten Salze, ist u. s. w., und überhaupt kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Wärmemengen, welche durch die mit verschiedener Verwandtschaft verbundenen Atome entwickelt werden, in einfachen Verhältnissen unter einander stehen, eine Erscheinung, welche auch das von Hrn. Hess aufgestellte Princip über die einfachen Verhältnisse der Wärmemengen, wenn sich die Körper in mehreren Verhältnissen verbinden, bestätigt und welche ich mit der Zeit durch neue Thatsachen fester zu begründen hoffe.

LI.

Ueber die Chinovasäure.

(Götting. gel. Anzeigen. 32. Stück. 1843.)

Der königl. Gesellschaft der Wissenschaften wurde am 28. Jan. von dem Prof. Wöhler der folgende Bericht über eine in dem academischen Laboratorio von dem Studirenden Schnedermann ausgeführte Untersuchung der *Chinovasäure* mitgetheilt.

Diese Säure ist ein Bestandtheil einer unächten Chinarinde, der sogenannten *China nova*, worin sie schon vor längerer Zeit von Pelletier und Caventou entdeckt wurde. In derselben Rinde entdeckte später Winckler eine sehr bitter schmeckende Substanz, die er als eine eigenthümliche betrachtete und *Chinovabitter* nannte. Buchner jun. suchte zu zeigen, dass dieses Chinovabitter mit dem bittern Stoffe in der Sarsaparillwurzel, dem Smilacin, identisch sei, allein eine von Petersen angestellte Analyse bestätigte dieses nicht, indem sie ergab, dass seine Zusammensetzung von der des Smilacins verschieden sei. Die ganz neuerlich gemachte Entdeckung von Dr. Winckler, dass dieser Stoff auch einen Bestandtheil der ächten Chinarinden ausmacht, hat demselben ein neues Interesse gegeben und war ein Grund mehr, ihn hinsichtlich seiner Natur näher zu erforschen. Es gab diess Veranlassung zu der vorliegenden

Untersuchung, durch welche zunächst die Angabe von Petersen bestätigt wird, aus der aber ferner auch hervorgeht, dass das Chinovabitter mit der Chinovasäure von Pelletier und Caventou identisch ist. Zu dieser Annahme ist man um so mehr berechtigt, da es weder Dr. Winckler noch Schneidermann gelang, aus der *China nova* noch eine andere Substanz darzustellen, die die Chinovasäure der französischen Chemiker sein könnte. Da dieser Stoff alle Eigenschaften einer Säure besitzt, so ist der Name Chinovasäure allerdings passender: Im Folgenden ist also darunter die Substanz verstanden, die bisher Chinovabitter genannt wurde.

Die zu der Untersuchung benutzte Chinovasäure wurde aus der Rinde durch Kochen derselben mit Kalkmilch ausgezogen und aus dem filtrirten Auszuge durch Salzsäure gefällt. Zur weitern Reinigung wurde sie wiederholt in Ammoniak gelöst, nach jedesmaliger Behandlung der Lösung mit thierischer Kohle durch Salzsäure ausgefällt, dann in Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen und letzteres einige Male wiederholt, bis sie vollkommen weiss erschien.

Die so dargestellte Säure bildet nach dem Trocknen gummiähnliche Stücke und nach dem Zerreiben ein blendend weisses Pulver von intensiv bitterem Geschmacke. Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen löst sie sich bei gelindem Erwärmen leicht auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser in voluminösen weissen Flocken gefällt. Die Angabe von Buchner, dass sie aus Alkohol und aus Salzsäure krystallisirbar sei, fand sich nicht bestätigt. Nach dem Verdunsten ihrer Alkohol- oder Aetherlösung in gelinder Wärme oder im Vacuum blieb sie immer als eine weisse gesprungene Masse zurück, worin selbst mittelst des Mikroskops keine Spur von Krystallisation sich entdecken liess. Eben so wenig gelang es, sie aus Salzsäure krystallisirt zu erhalten, indem sie sich vielmehr darin nicht merklich mehr wie in reinem Wasser auflöste.

Im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, erlitt die Chinovasäure bei nachfolgendem Erwärmen immer noch einen geringen Gewichtsverlust, der indessen blos von hygroskopischer Feuchtigkeit herzurühren scheint, die die Säure

sehr fest zurückhält. Wurde sie bei 100° getrocknet, so verlor sie nachher bei erhöhter Temperatur nicht mehr an Gewicht. Es ist daher anzunehmen, dass sie kein chemisch gebundenes, durch Wärme auszutreibendes Wasser enthält.

Die mit Kupferoxyd gemachte Analyse der in der Wärme getrockneten Chinovasäure gab die nachstehenden Resultate, wobei zu bemerken ist, dass die zu den Analysen I und II und die zu den Analysen III und IV angewandte Substanz von 2 verschiedenen Bereitungen herrührte.

I. 0,366 Gr. gaben 0,9 Gr. $\dot{C}$ und 0,301 Gr. $\dot{H}$.

II. 0,3965 Gr. gaben 0,975 Gr. $\dot{C}$ und 0,32 Gr. $\dot{H}$.

III. 0,3895 Gr. gaben 0,9575 Gr. $\dot{C}$ und 0,314 Gr. $\dot{H}$.

IV. 0,3965 Gr. gaben 0,979 Gr. $\dot{C}$ und 0,318 Gr. $\dot{H}$.

Für 100 Th. der Säure ergiebt sich daraus folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	67,62	67,62	67,60	67,89	67,68
Wasserstoff	9,12	8,95	8,94	8,89	8,98
Sauerstoff	23,26	23,43	23,46	23,22	23,34.

Diese Analysen stimmen mit denen von Petersen nahe überein. Nur in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt findet eine kleine Abweichung statt, indem die Analysen von Petersen, ebenfalls nach dem Atomgewichte des Kohlenstoffes = 75,854 berechnet, denselben im Mittel zu 67,19 p.C. geben. Diese Differenz scheint daher zu rühren, dass die von Petersen analysirte Substanz wohl noch nicht vollkommen rein war.

Die so eben angeführten Analysen, die, mit einer Säure von zwei verschiedenen Bereitungen angestellt, eine constante Zusammensetzung ergaben, scheinen mit Sicherheit auszuweisen, dass sie in der That eine einfache ungemengte Substanz ist, ein Resultat, welches Schnedermann auch durch viele andere Versuche ausser Zweifel zu setzen bemüht war. Was ihre vermeintliche Identität mit dem Smilacin betrifft, so bestätigt die Untersuchung, dass sie durchaus ungegründet ist, indem, abgesehen von den Eigenschaften, schon die Zusammensetzung beider Substanzen ganz verschieden ist. Dagegen kann man, wie schon erwähnt wurde, als ausgemacht annehmen,

dass sie dieselbe Substanz ist, die Pelletier und Caventou als Chinovasäure beschrieben haben. Ihre Eigenschaften sind im Wesentlichen dieselben, wie sie Pelletier und Caventou von ihrer Säure angeben; es bleibt nur auffallend, dass Letztere den intensiv bittern Geschmack der Säure ganz übersehen haben und sie mit einer fetten Säure vergleichen, wenn sie gar keine Aehnlichkeit hat.

Um das Atomgewicht der Chinovasäure zu ermitteln, suchte Schnedermann Salze derselben von constanter Zusammensetzung darzustellen. Er fand, dass sie zu den sehr schwachen Säuren gehört, dass sie zwar leicht Verbindungen mit Basen eingeht, dass dieselben aber sehr leicht zersetzbar und schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Alkalien und die Hydrate der alkalischen Erden lösen die Säure mit Leichtigkeit auf, und die meisten Metallsalze bringen in diesen Lösungen Niederschläge von chinovasauren Salzen hervor. Die Analysen einiger so dargestellten Salze gaben indessen durchaus keine übereinstimmenden Resultate, und da die chinovasauren Salze der Alkalien immer schwach alkalisch reagiren, so war es auch kaum zu erwarten, dass auf diesem Wege neutrale Verbindungen zu erhalten sein würden. Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde daher zuletzt das Kupfersalz gewählt, welches beim Vermischen der Alkohollösung der Chinovasäure mit einer weingeistigen Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag sich ausscheidet. Zur Elementar-Analyse wurde dasselbe mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet, worauf es bei erhöhter Temperatur keinen Gewichtsverlust mehr erlitt.

I. 0,312 Gr. gaben 0,7015 $\dot{C}$ und 0,226 $\dot{H}$.

II. 0,279 Gr. gaben 0,6285 $\dot{C}$ und 0,2005 $\dot{H}$.

III. 0,2885 Gr., mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,6515 Kohlensäure.

IV. 0,39 Gr. gaben 0,042 Kupferoxyd.

Diese Analysen geben für 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	61,83	61,95	62,10	—
Wasserstoff	8,03	7,97	—	—
Sauerstoff	19,37	19,31	—	—
Kupferoxyd	—	—	—	10,77.

aus ihren wässrigen Lösungen die Chinovasäure als weisser flockiger Niederschlag ausgeschieden und sie werden schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt. In Betreff des Talkerdesalzes, welches man durch Kochen der Säure mit Talkerde und Wasser, Filtriren und Verdunsten erhält, ist noch zu bemerken, dass es wahrscheinlich die Veranlassung dazu gewesen sei, dass Pelletier und Caventou die Säure mit einer fetten Säure verglichen, indem sie dieses Salz vorzugsweise darstellten, und dasselbe sich beim Verdunsten grösserer Mengen seiner wässrigen Lösung als eine häutige Masse auf der Oberfläche abscheidet, die in der That ein auffallend fettähnliches Ansehen hat.

LII.

Ueber das Campherbromür.

Von

AUG. LAURENT.

(Revue scient. et industrielle. No. 35. Nov. 1842. p. 263.)

Nachdem Hr. Claus versucht hat, die Zusammensetzungen, die ich durch Einwirkung des Broms auf den Campher erhalten hatte, darzustellen, fügt er hinzu, dass er sehr wenig Vertrauen in meine Resultate und Formeln setze *). Hr. Claus hat nur durch eine einzige Bemerkung, welche in den *Compt. rend.* der Academie eingerückt war, Kenntniss von meiner Arbeit gehabt; wenn er die Veröffentlichung meiner Abhandlung abgewartet hätte, so würde er gesehen haben, dass die Analyse des Campherbromürs nicht unmöglich ist.

Giesst man Brom auf Campher, so löst sich dieser schnell auf und setzt zuweilen unter Umständen, die ich nicht habe bestimmen können, nach Verlauf einiger Minuten oder Stunden schöne rothe Krystalle ab, welche gerade Prismen mit rhombischer oder rectangulärer Basis sind. Ich habe diesen Versuch 5—6mal hintereinander vollkommen gelungen wiederholt. Später, als ich ein anderes Fläschchen Brom und ein anderes von Campher anwandte, konnte ich diese Krystalle nicht wieder hervorbringen; löste ich Campher in Brom in der Wärme auf,

*) Dies. Journ. XXV. 263.

grösser ist und durch dessen Ausscheidung die Flüssigkeit, wenn sie nicht zu verdünnt ist, gänzlich zu einer consistenten Masse sich verdickt. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von chinovasaurem und essigsaurem Bleioxyd. Er konnte nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge von dem anfänglichen Niederschlage befreit erhalten werden, indem bei raschem Filtriren der gemischten Flüssigkeit der grösste Theil desselben schon auf dem Filter sich abscheidet und die filtrirte Flüssigkeit nur noch wenig davon absetzt. Weil indessen, namentlich wenn gleich ein Ueberschuss von Bleizuckerlösung zugesetzt wird, die Menge des anfänglichen Niederschlages verhältnissmässig gering ist, so wurden von der noch mit ihm gemengten Doppelverbindung zwei Analysen gemacht. Sie wurde dazu mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,668 Gr. gaben 0,173 Blei und 0,019 Bleioxyd, und 0,585 Gr. gaben 1,003 Kohlensäure und 0,321 Wasser.

II. 0,6005 Gr. gaben 0,2515 schwefelsaures Bleioxyd, und 0,542 Gr. gaben 0,9145 Kohlensäure und 0,2925 Wasser.

Daraus leitet sich folgende procentische Zusammensetzung ab:

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
80 At.	Kohlenstoff	46,28	47,14	46,40
122 —	Wasserstoff	5,81	6,09	5,99
21 —	Sauerstoff	16,01	16,08	16,80
3 —	Bleioxyd	31,90	30,69	30,81.

Diese mit einer Verbindung von 2 verschiedenen Bereitungen angestellten Analysen weichen unter sich und von der berechneten Zusammensetzung etwas ab, was sich aber leicht daraus erklärt, dass die analysirte Substanz etwas chinovasaures Bleioxyd beigemengt enthielt, wodurch der Bleigehalt verringert und der Kohlenstoffgehalt vergrössert wird. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass ihre Zusammensetzung im reinen Zustande der Formel $\dot{Pb} + C_4H_6O_3 + 2(\dot{Pb} + C_{38}H_{58}O_9)$ entspricht.

Die Salze, die die Chinovasäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet, sind sämmtlich amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich und besitzen einen sehr bittern Geschmack und schwach alkalische Reaction. Durch Säuren wird

ihren wässrigen Lösungen die Chinovasäure als weisser flockiger Niederschlag ausgeschieden und sie werden schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt. In Betreff des Talkerdesalzes, welches man durch Kochen der Säure mit Talkerde und Wasser, Filtriren und Verdunsten erhält, ist noch zu bemerken, dass es wahrscheinlich die Veranlassung dazu gewesen sei, dass Pelletier und Caventou die Säure mit einer fetten Säure verglichen, indem sie dieses Salz vorzugsweise darstellten, und dasselbe sich beim Verdunsten grösserer Mengen seiner wässrigen Lösung als eine häutige Masse auf der Oberfläche abscheidet, die in der That ein auffallend fettähnliches Ansehen hat.

LII.

Ueber das Campherbromür.

Von

AUG. LAURENT.

(Revue scient. et industrielle. No. 35. Nov. 1842. p. 263.)

Nachdem Hr. Claus versucht hat, die Zusammensetzungen, die ich durch Einwirkung des Broms auf den Campher erhalten hatte, darzustellen, fügt er hinzu, dass er sehr wenig Vertrauen in meine Resultate und Formeln setze *). Hr. Claus hat nur durch eine einzige Bemerkung, welche in den *Compt. rend.* der Academie eingerückt war, Kenntniss von meiner Arbeit gehabt; wenn er die Veröffentlichung meiner Abhandlung abgewartet hätte, so würde er gesehen haben, dass die Analyse des Campherbromürs nicht unmöglich ist.

Giesst man Brom auf Campher, so löst sich dieser schnell auf und setzt zuweilen unter Umständen, die ich nicht habe bestimmen können, nach Verlauf einiger Minuten oder Stunden schöne rothe Krystalle ab, welche gerade Prismen mit rhombischer oder rectangulärer Basis sind. Ich habe diesen Versuch 5—6mal hintereinander vollkommen gelungen wiederholt. Später, als ich ein anderes Fläschchen Brom und ein anderes von Campher anwandte, konnte ich diese Krystalle nicht wieder hervorbringen; löste ich Campher in Brom in der Wärme auf,

*) Dies. Journ. XXV. 263.

so setzten sich bei der Abkühlung nur Campherkrystalle ab. Hr. Claus hat das Bromür nur nach dreimonatlicher Einwirkung erhalten.

Es ist unmöglich, das Campherbromür wegen seiner grossen Zersetzbarkeit vollkommen rein zu erhalten. Um seine Eigenschaften zu prüfen, habe ich es auf folgende Art bereitet.

Ich goss Brom und Campher in ein Fläschchen mit weiter Oeffnung und eingeriebenem Glasstöpsel. Der Campher löste sich auf und es setzten sich nach einigen Minuten Krystalle des Bromürs ab. Ich schied den Ueberschuss an Flüssigkeit ab, legte die Krystalle schnell auf einige Lagen Papier, setzte sie unmittelbar der Presse aus und brachte sie in ein Fläschchen.

Sie besitzen die folgenden Eigenschaften: sie haben eine schöne granatrothe Farbe; der Luft ausgesetzt, zersetzen sie sich schnell, indem sie anfangs zerfliessen, dann Brom entwickeln und Campher zurücklassen.

In Wasser geworfen, verwandeln sie sich schnell in eine rothe Flüssigkeit, welche sich nach und nach unter Ausscheidung von Campher zersetzt.

Der Einwirkung einer Kalilösung ausgesetzt, entfärben sie sich nicht unmittelbar, wie es eine Campherauflösung in Brom thun würde, sie werden zuvor flüssig und geben dann beim Schütteln nach und nach Campher.

Um die Zusammensetzung davon zu finden, bin ich auf folgende Art verfahren: in einen zuvor gewogenen gläsernen Trockenapparat brachte ich 1 Gr. Campher und einen Ueberschuss Brom. Ich liess dann in den Apparat einen Strom trockner Luft eintreten, während ich erstern bis zum Siedepuncte des Broms erhitzte; als die Entwickelung der rothen Dämpfe aufhörte, fand ich, dass das Gewicht der Verbindung 1,95 Gr. war.

Diese Zahlen geben in Procenten:

Campher	51,2
Brom	48,8
	100,0.

Folgende Formel nähert sich der Erfahrung genügend:

1 At. Campher	$C_{20}H_{32}O_2$	1900	49,4
1 — Brom		1950	50,6
		3850	100,00.

Wenn man die Campherbromürkrystalle erhitzt, so entwickelt sich Brom, begleitet von einer kleinen Menge Bromwasserstoffsäure, und es bleibt wenig veränderter Campher zurück.

Die Entbindung der Säure ist ohne Zweifel die Folge davon, dass die Hälfte des Broms im Zustande der Wasserstoffsäure davongeht, während die andere Hälfte die Stelle des davongegangenen Wasserstoffes einnimmt. Aber diese Zersetzung erstreckt sich nur auf eine sehr kleine Menge des Bromürs:

$$C_{20}H_{32}O_2 + Br_4 = C_{20}(H_{30}Br_2)O_2 + H_2Br_2.$$

Als ich das Campherbromür entdeckte, hielt ich es von grosser Wichtigkeit. In der That, alle Ueberchlorüre und Ueberbromüre, welche bis auf diesen Tag bekannt sind, als die des Naphtalins, des Benzins, des Doppelkohlenwasserstoffes u. s. w., verhalten sich, wenn sie mit Kali behandelt oder wohl destillirt sind, wie die Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffverbindungen; die Hälfte des Chlors oder des Broms, welches im Ueberschusse über das Radical oder dessen Verbindungen vorhanden ist, verflüchtigt sich im Zustande der Wasserstoffsäure, während die andere Hälfte die Stelle des fortgegangenen Wasserstoffes einnimmt und eine neue Zusammensetzung bildet. Diese Thatsachen führten mich zu dem Schlusse, dass alle diese Ueberchlorüre und Ueberbromüre Wasserstoffsäuren enthalten. Das Campherbromür, welches unter der Einwirkung der Alkalien und der Wärme nur Brom verliert, hat diese Ansicht verändert.

Liebig bemerkt bei Gelegenheit einer Verbindung, welche ich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aceton entdeckte: „Man kann wetten, dass Niemand ausser Laurent diese Verbindung wieder darzustellen im Stande sein wird.“ Ich wette meinerseits 10 gegen 1, dass Liebig die Krystalle des Campherbromürs nicht auf das erste Mal wird darstellen können. Ein Chemiker findet ein Resultat, ein anderer will dasselbe bestätigen und kommt nicht zu demselben Resultate; darf man darum schliessen, dass sich der erstere getäuscht habe? Wenn Liebig meine Versuche über das Aceton wiederholen will, so wird er sehen, wie verschieden die Einwirkung in Folge der Concentration der Salpetersäure, des Verhältnisses und der Temperatur ist, und unfehlbar wird sich die Flüssig-

keit, welche sich in der Vorlage verdichtet, durch salpetersaures Silber mehr oder weniger reichlich fällen und wird zuweilen fest werden. Liebig hätte bemerken können, dass ich mich bemühe, anstatt meine Untersuchungen auf verschiedene Zusammensetzungen zu zerstreuen, die Einwirkung eines Reagens auf einen einzigen Körper zu erschöpfen. Eben so wiederholen einige seiner Schüler meine Versuche über das Bittermandelöl; sie entdecken nur das *Hydrobenzamid* und setzen die Existenz der übrigen Zusammensetzungen, die ich gefunden habe, in Zweifel.

Jedoch habe ich meine Versuche mehrere Male wiederholt und immer eine Mengung verschiedener Substanzen gefunden, die ich noch nicht alle habe kennen lernen. Mit dem Schwefelammonium habe ich gleicherweise 5 oder 6 Verbindungen erhalten, unter anderen den Schwefelbenzoylwasserstoff. Wenn man meine Versuche wiederholen will, so wird die Darstellung dieses Körpers schwer gelingen. Deutet diess darauf hin, dass ich mich getäuscht habe? Mit der Oleïn- und der Salpetersäure habe ich 6 oder 7 Säuren dargestellt; die Schüler des Hrn. Liebig bezweifeln einige unter denselben und entdecken nicht eine neue. Ich habe diesen Gegenstand wieder vorgenommen und wieder neue Säuren gefunden. Liebig hat durch Einwirkung des Chlors auf das Bittermandelöl nur einen Körper entdeckt; ich habe aber deren 4 gefunden. Alle Chemiker haben die Einwirkung der Salpetersäure auf den Indigo geprüft; indem ich diesen Gegenstand wieder aufnahm, entdeckte ich sofort das Isatin. Mit dem Isatin und dem Ammoniak stelle ich 8 oder 10 Verbindungen dar. Mit dem Naphtalin, dem Chlor und dem Brom bilde ich deren 100. Mit der Salpetersäure und dem Aniséöl entdeckt Cahours 2 Säuren, ich erhalte 3. Mit dem Anisol bereitet er eine Verbindung, ich deren 3. Diese Thatsachen mögen hinreichen, um zu beweisen, dass ich die Körper, welche ich darstelle, mit genügender Sorgfalt untersuche und dass, wenn es nicht gelänge, das Campherbromür sofort zu erhalten, man sich nicht beeilen möge, zu schliessen, dass ich mich geirrt habe.

LIII.

Untersuchungen über den Indigo.

Von

A. LAURENT *).

(Revue scient. et industr. Sept. 1842. p. 289.)

Wirkung der schwefligen Säure auf das Isatin, Chlorisatin etc.

Die organische Chemie bietet uns zahlreiche Schwefelsäure enthaltende Verbindungen dar, als die Aetherschwefelsäure, Benzoëschwefelsäure etc., aber man kennt noch keine, welche schweflige Säure enthalten.

Die Verbindungen, welche ich beschreiben will, können als doppelt-schwefligsaure Salze, durch ihre Formeln den ätherschwefelsauren Salzen etc. analog, betrachtet werden; aber sie unterscheiden sich durch ihre Eigenschaften vollkommen von ihnen.

Isatoschwefligsaure Salze (Isatosulfites).

Die schweflige Säure übt keine Wirkung auf das Isatin aus. Ich habe diese 2 Körper sowohl unter Einfluss von Wasser als unter dem des Alkohols, als auch trocken zusammengebracht, ohne eine Verbindung zu erhalten. Aber ganz anders verhält es sich, wenn man zuvor das Isatin mit einer starken Base verbunden hat.

Um isatoschwefligsaures Kali *(Isatosulfite de potasse)* darzustellen, verbindet man erst Isatin mit Kali und lässt hierauf gasförmige schweflige Säure durch die Lösung streichen. Besser ist es, isatinsaures Kali, welches einmal umkrystallisirt worden ist, anzuwenden, weil sich dann das isatoschwefligsaure Salz leichter reinigen lässt. Wenn die Flüssigkeit mit schwefliger Säure gesättigt ist, lässt man sie abdampfen und krystallisiren. Beim Erkalten scheidet sich ein Salz in ziemlich breiten Blättchen ab; man giesst die Mutterlauge ab und unterwirft das Salz einer nochmaligen Krystallisation.

Man kann das isatoschwefligsaure Kali auch noch auf einem andern Wege erhalten. Man zerreibt das Isatin und kocht

---

*) Eine vorläufige Notiz über die nachstehende Arbeit wurde bereits in dies. Journ. XXVI. 123 gegeben.

0,500 krystallisirtes Salz, mit Schwefelsäure behandelt, hinterliessen 0,1415 schwefelsaures Kali, welches 0,0764 Kali enthält, was im krystallisirten Salze 15,28 p.C., oder im trocknen Salze 17,75 p.C. beträgt.

Durch eine Auflösung von 0,700 krystallisirtem Salz wurde ein Strom Chlor geleitet; es schlugen sich ungefähr 0,400 Gr. Chlorisatin, wahrscheinlich mit Bichlorisatin vermischt, nieder, und die Lösung gab, mit Chlorbaryum behandelt, einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der 0,545 wog, welche 0,150 schwefliger Säure oder 21,40 p.C. im krystallisirten Salze, oder 24,85 im trocknen Salze entsprechen.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

		Ber.	Gef.
C_{16}	= 1200	37,18	36,48
H_{10}	= 62	1,93	1,99
N_2	= 175	5,42	18,93
O_4	= 400	12,39	
KO	= 590	18,29	17,75
$2SO_2$	= 800	24,79	24,85
	3227	100,00	100,00,

und für das krystallisirte Salz:

Isatin	1837	48,5	
$2SO_2, KO$	= 1390	36,7	
$5H_2O$	= 560	14,8	14,4
	3787	100,0.	

100 Th. krystallisirtes Salz sollen 60 p.C. Chlorisatin geben; ich habe 55 p.C. erhalten.

Allerdings muss sich durch das Auswaschen ein Verlust ergeben, der weit grösser werden kann und sich zum Theil durch die Bildung einer gewissen Menge Bichlorisatin ausgleicht.

Das isatoschwefligsaure Salz kann betrachtet werden entweder als eine Verbindung von doppelt-schwefligsaurem Kali mit Isatin, oder als doppelt-schwefligsaures Isatin mit Kali. Die isatoschwefligsauren Salze sind isomer mit den indigschwefelsauren Salzen. Bringt man isatoschwefligsaures Kali in eine Lösung von

Chlorbaryum,
Chlorstrontium,

Chlorcalcium und
essigsaurem Kupferoxyd,

so entsteht kein Niederschlag; setzt man aber zur alkalischen Lösung ein wenig Ammoniak, so wird sie mahagonifarben. Durch Kochen nimmt sie ihre erste Farbe wieder an; giesst man sie hierauf in Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium oder Chlorcalcium, so bilden sich Niederschläge, welche gelb scheinen; aber werden sie auf ein Filter gebracht und gewaschen, so werden sie weiss, während die durchgelaufene Flüssigkeit gelb ist; die Niederschläge sind schwefligsaure Salze. Das Ammoniak wandelte demnach das Kalisalz in schwefligsaures Kali und Ammoniak um, während das Isatin im Ammoniak gelöst blieb.

Isatoschwefligsaures Kali, zu einer Bleizuckerlösung gebracht, giebt einen gelben Niederschlag; aber beim Absetzen sieht man, dass er weiss und mit Isatinkrystallen gemengt ist. Der weisse Niederschlag ist schwefligsaures Bleioxyd.

Wird Kalisalz zu einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so entsteht ein gelber Niederschlag, der schwefligsaures Silberoxyd und Isatin ist, und die Flüssigkeit wird sauer. Wenn das Kalisalz in Alkohol gelöst ist, so fällt schwefligsaures Silberoxyd, und Isatin bleibt gelöst.

Folgende Gleichung erklärt diese Reactionen:

$$(Is, 2SO_2, KO) + 2(N_2O_5, AgO) = (N_2O_5, KO) + 2(SO_2, AgO) + N_2O_5 + Is.$$

Setzt man eine Lösung eines isatoschwefligsauren Salzes zu einer ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder besser, lässt man schwefligsaures Silberoxyd mit Ammoniak und Isatin schwach kochen, so erhält man einen karminrothen Niederschlag, auf welchen ich weiter unten zurückkommen werde.

Isatoschwefligsaures Ammoniak.

Um dieses Salz darzustellen, kocht man zerriebenes Isatin mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak. Ist das Isatin aufgelöst, so dampft man die Flüssigkeit ab und lässt krystallisiren.

Das Ammoniaksalz, wenn es durch ein- oder zweimalige Krystallisation gereinigt ist, erscheint in kleinen rhombischen

blassgelben Tafeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser aber sehr löslich sind.

Durch einen Ueberschuss von Ammoniak wird es sogar beim Kochen nicht zersetzt.

Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es einen gelben Niederschlag, der ein Gemisch von Isatin und schwefligsaurem Silberoxyd ist.

Dieses Salz scheint sich durch kalte Salzsäure langsamer als das Kalisalz zu zersetzen.

0,500 dieses Salzes verloren nichts bei 100° im luftleeren Raume. Durch Chlor bildet sich Chlorisatin und Bichlorisatin, welche durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden; letztere, mit Chlorbaryum behandelt, gab einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der 0,487 wog und also 0,134 schwefliger Säure entspricht.

Diese Zahl stimmt mit folgender Formel:

			Gef.
Is	= 1837	62,06	—
H_8N_2O	= 325	10,94	—
$2SO_2$	= 800	27,00	26,8
	2962	100,00	100,0.

Chlorisatinschwefligsaure Salze (Chlorisatinasulfites).

Dieses Salz wird erhalten, wenn man einen Strom schweflige Säure in eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali leitet. Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein strohgelbes, fasrig blättriges Salz, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist.

Die Säuren zersetzen es; Chlorisatin schlägt sich nieder und schweflige Säure entweicht.

Chlor zersetzt es ebenfalls, indem es die schweflige Säure in Schwefelsäure umwandelt.

Wird es zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so bildet es einen gelben Niederschlag, der wahrscheinlich ein Gemenge aus schwefligsaurem Silberoxyd und Chlorisatin ist. Ist das Silbersalz ammoniakalisch, so entsteht ein karminrother Niederschlag.

0,300 getrocknetes Salz gaben, durch Schwefelsäure zersetzt, 0,090 schwefelsaures Kali, welche 0,048 Kali oder 16 p. C. Kali enthalten.

0,300, mit Chlor, hierauf mit Chlorbaryum behandelt, gaben einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der 0,240 wog und daher 0,066 schwefliger Säure entspricht.

Diess giebt:

			Ber.	Gef.
Chlorisatin	$C_{16}H_8Cl_2N_2O_4$	= 2267	62,02	62,0
	$2SO_2$	= 800	21,86	22,0
	KO	= 590	16,12	16,0
		3657	100,00	100,0.

Bichlorisatinschwefligsaure Salze (Chlorisatinésulfites).

Ich erhielt dieses Salz durch Kochen von Bichlorisatin mit doppelt-schwefligsaurem Kali.

Es ist schwach gelb gefärbt, krystallisirt in kleinen Nadeln und ist wenig löslich in kochendem Wasser.

Durch die Einwirkung von Säuren zersetzt es sich; es fällt Bichlorisatin, und schweflige Säure entwickelt sich.

0,815 des getrockneten Salzes hinterliessen durch die Behandlung mit Schwefelsäure 0,215 schwefelsaures Kali, welche 0,116 Kali enthalten.

Hiernach wird man folgende Formel erhalten:

			Ber.	Gef.
Bichlorisatin	$C_{16}H_6Cl_4N_2O_4$	= 2696	66,0	—
	$2SO_2$	= 800	19,6	—
	KO	= 590	14,4	14,2
		4086	100,0	100,0.

Bibromisatinschwefligsaure Salze (Bromisatinésulfites).

Lässt man einen Strom von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von bibromisatinsaurem Kali streichen, so erhält man einen Niederschlag von bibromisatinschwefligsaurem Kali, welcher gelb und sehr wenig in Wasser löslich ist. Es wird, wie die vorigen, durch Säuren zersetzt; Bibromisatin schlägt sich nieder und schweflige Säure entweicht.

0,377 trocknes Salz gaben bei der Calcination mit Schwefelsäure 0,070 schwefelsaures Kali, welche 0,0378 Kali enthalten.

Hiernach hat man:

		Ber.	Gef.
Bibromisatin $C_{16}H_6Br_4N_2O_4$	= 3770	73,1	—
$2SO_2$	= 800	15,5	—
KO	= 590	11,4	10,0
	5160	100,0	100,0.

Isatin löst sich nicht im neutralen schwefligsauren Kali.

Es scheint, dass es mit dem neutralen schwefligsauren Natron eine Verbindung eingehen könnte, denn giesst man in die Lösung eine Säure, so schlägt sich Isatin nieder.

Phosphorigsaures Natron löst das Isatin beim Kochen. Dampft man die Lösung im luftleeren Raume ab, so erhält man ein in Nadeln krystallisirtes Salz, das in Wasser sehr löslich ist. Mit Salzsäure behandelt, lässt es nach und nach Isatin fallen.

Sulfisatanigsaure Salze (Sulfisatanites).

Wenn man Sulfesatyd mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak zusammenbringt, erhält man ein in Wasser lösliches Salz und eine oder mehrere andere unlösliche Substanzen. Niemals habe ich eine oder die andere der letzteren nach Willkühr darstellen können, bald bildet sich die eine, bald die andere, oder auch ein Gemenge aus 2, 3 oder 4 Substanzen.

Um das lösliche Salz darzustellen, löst man Sulfesatyd in etwas Alkohol und giesst es zu doppelt-schwefligsaurem Ammoniak. Durch Kochen wird Alles gelöst, oder vielmehr das Sulfesatyd verschwindet und gewöhnlich bildet sich ein grauer Absatz.

Um das neue Salz zu reinigen, wird die Lösung filtrirt und bis fast zur Trockne abgedampft. Man behandelt den Rückstand mit Wasser und filtrirt nochmals. Hierauf schlagen sich durch behutsames Abdampfen gewöhnlich Krystalle von sulfisatanigsaurem Ammoniak *(Sulfisatanite d'ammonium)* nieder. Wenn die Krystallisation nicht gelingen will, so dampft man vollends bis zur Trockne ab und löst den Rückstand in kochendem Alkohol; das neue Salz krystallisirt dann in kleinen Prismen, welche man wieder in Wasser lösen muss und durch freiwilliges Abdampfen krystallisiren lässt. Man erhält auf diese Art rectanguläre Tafeln.

Eine Fläche dieser Tafeln ist durch 2 Facetten ersetzt, welche unter 93° gegen einander geneigt sind.

Dieses Salz besitzt Eigenschaften, die ganz verschieden von denen der isatoschwefligsauren Salze sind.

Es ist schwach gelb gefärbt, sehr löslich in Wasser und etwas weniger in Alkohol.

Salzsäure, in seine Lösung gegossen, entwickelt nicht schweflige Säure und bewirkt keinen Niederschlag.

Ein Strom Chlor, in eine kalte oder warme Lösung geleitet, bildet keine Schwefelsäure und bringt keinen Niederschlag hervor. Jedoch scheint das Salz zersetzt zu werden, denn nach dem Abdampfen der Lösung erhält man Nadeln anstatt der Tafeln.

Es bewirkt keinen Niederschlag in Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Blei- oder Silbersalzen.

0,350 krystallisirtes Salz verloren im luftleeren Raume bei 100° 0,026.

0,324 getrocknetes Salz gaben:

0,500 Kohlensäure,

0,130 Wasser.

0,300 krystallisirtes Salz gaben durch Kochen mit Salpetersäure und durch Zusatz von Chlorbaryum 0,310 schwefelsauren Baryt, welcher 0,0427 Schwefel enthält.

0,300 krystallisirtes Salz, in Alkohol gelöst und Platinchlorid zugesetzt, gaben einen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,114 wog.

Die am besten mit diesen Zahlen stimmende Formel scheint folgende zu sein:

		Ber.	Gef.
C_{16}	= 1200	38,7	38,9
H_{10}	= 125	4,0	4,1
N_2	= 175	5,6	5,4
N_2	= 175	5,6	5,4
S_2	= 400	13,0	14,2
O_8	= 800	25,8	24,6
$2H_2O$	= 225	7,3	7,4
	3100	100,0	100,0.

Setzt man voraus, dass dieses Salz schweflige Säure enthält, so kann man sie, wie folgt, zusammenstellen:

$$C_{16}H_{12}N_2O_3 + 2SO_2 + H_8N_2O + 2H_2O.$$

Ich habe den Namen *Isatan* einer Verbindung gegeben,

die ich weiter unten beschreiben werde und deren Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ ist. Ich habe vorausgesetzt, dass sie es wäre, die in die Verbindung des Salzes eingehe; daher der Name *Sulfisatanitese*, welchen ich jener gegeben habe.

Es ist schwierig, die Entstehungsart dieses Körpers zu erklären, und ich weiss nicht, ob die gleichzeitige Bildung anderer, bereits oben erwähnter Verbindungen nöthig ist.

Das Sulfesatyd wird repräsentirt durch $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$. Indem es sich in Sulfisatanit umwandelt, würde es 2 Aeq. Schwefel verlieren und 1 Aeq. Sauerstoff aufnehmen.

Obgleich das sulfisatanigsaure Ammoniak kein schwefligsaures Gas durch Einwirkung von Säuren entwickelt, so ist es schwierig, anzunehmen, dass der Schwefel, welchen es enthält, der des Sulfesatyds ist, denn die Formel würde sein:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2S_2 + O_5 + H_8N_2O.$$

Setzt man voraus, dass ein kleiner Verlust an Kohlenstoff stattgefunden habe, so könnte man 2 At. schweflige Säure anstatt der 2 At. Schwefel des Sulfesatyds setzen, und ihre Stellung könnte erklären, warum man sie nicht durch Säuren austreiben kann; man würde dann haben:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2\ddot{S}_2 + H_8N_2O.$$

Ich würde diesen Gegenstand genauer untersucht haben, aber der Wunsch, die verschiedenen Verbindungen, welche das sulfisatanigsaure Ammoniak begleiten, kennen zu lernen, haben mir meine Zeit und das gebliebene Sulfesatyd geraubt.

Sulfisatanige Säure (Acide sulfisataneux).

Um diese Säure darzustellen, habe ich sulfisatanigsaures Ammoniak in Alkohol gelöst, worauf ich tropfenweise eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol zusetzte, so lange als sich ein Niederschlag bildete.

Das Platinchlorid-Ammoniak wurde durch Filtriren abgeschieden, so wie durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas der geringe Ueberschuss von Platin gefällt und hierauf die Flüssigkeit abfiltrirt. Durch Abdampfen erhielt ich kleine blätterige Nadeln von sulfisataniger Säure.

0,213 im luftleeren Raume getrocknete Säure gaben:

0,340 Kohlensäure und

0,070 Wasser.

Diese Zahlen können zu folgender Formel für die sulfisatanige Säure führen; jedoch ist die geringe Menge, mit welcher ich arbeitete, und die Unmöglichkeit, sie zu reinigen, zu berücksichtigen.

		Ber.	Gef.
C_{16}	= 1200	45,0	43,5
H_{14}	= 88	3,3	3,6
N_2	= 175	—	—
O_4	= 400	—	—
$2SO_2$	= 800	—	—
	2663	100,0.	

$$C_{16}H_{12}N_2O_3 + 2SO_2 + H_2O.$$

Isatan.

Beim Kochen von Sulfesatyd mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak erhält man gewöhnlich einen blassröthlichen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Indin und einer weissen Substanz *A* zu sein scheint, die schwerlöslich in kochendem Alkohol ist, woraus sie sich beim Erkalten in kleinen kurzen Nadeln niederschlägt, die dem blossen Auge kaum sichtbar sind. Ich habe sie nicht vom Indin trennen können. Mit Kali zusammengebracht, bildet sie isatinsaures Kali, und durch Zusatz von Salzsäure fällt Isatin mit einer andern, in Alkohol wenig löslichen Substanz.

Bei einer andern Bereitung erhielt ich ein weisses Pulver, im Ansehen dem vorigen ähnlich. Ich löste einen kleinen Theil in kochendem Alkohol und liess es krystallisiren. Nachdem ich mich durch ein Mikroskop versichert hatte, dass alle Krystalle einander ähnlich waren, unterwarf ich dieses weisse Pulver, welches ich *Isatan* nenne, einer Untersuchung.

Da es in Alkohol fast unlöslich ist, kochte ich es mit einer grossen Menge desselben, um für den Fall, dass Etwas der Substanz *A* vorhanden sei, diese zu entfernen.

Die kleinen Isatankrystalle, welche sich aus dem Alkohol absetzen, erscheinen je nach ihrer Lage entweder deutlich rechtwinklig, oder in Form zugespitzter Ovale; bis zum Schmelzen erhitzt, wird es rothbraun, und wenn man es dann mit siedendem Wasser behandelt, so löst dieses Isatin auf und es bleibt violettes Indin, welches mit einem Tropfen Alkohol und festem Kali sich in

schwarzes indinsaures Salz umwandelt. Eine weingeistige Auflösung von Kali zersetzt es. Die Auflösung ist gelb und bei Wasserzusatz fällt kein *Hydrindin* nieder; giesst man Salzsäure hinzu, so bildet sich ein gelblicher harziger Niederschlag, der ein Gemenge von Isatin und einer harzigen Substanz ist.

Siedende Salpetersäure zersetzt es, man erhält ein violettrothes Pulver, welches dem Nitrindin gleicht.

0,300 gaben:

0,756 Kohlensäure und

0,118 Wasser.

0,300 gaben 25 Cb. C. Stickstoff bei 0° u. 760 Mm.

		Ber.	Gef.
C_{16}	= 1200	68,57	68,72
H_{12}	= 75	4,28	4,36
N_2	= 175	10,00	10,50
O_3	= 300	17,15	16,42
	1750	100,00	100,00.

Unter dem Einflusse der Wärme geben 3 At. Isatan 1 At. Isatin, 2 At. Indin und 1 At. Wasser:

$$3(C_{16}H_{12}N_2O_3) = \underset{\text{Isatin}}{C_{16}H_{10}N_2O_4} + 2\underset{\text{Indin}}{(C_{16}H_{12}N_2O_2)} + H_2O.$$

Das Indin und das Nitrindin geben ebenfalls Verbindungen mit dem doppelt-schwefligsauren Ammoniak unter dem Einflusse des Alkohols und der Siedehitze. Wird das mit Indin gebildete Salz mit Salzsäure behandelt, so entwickelt sich keine schweflige Säure und es entsteht kein Niederschlag von Indin. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher beim Sieden röthlich und zuletzt schwarz wird. Der schwarze Niederschlag enthält Schwefelsilber.

Isatinsalze, Chlorisatinsalze etc.

Giesst man eine concentrirte Kalilösung auf Isatin, so löst es sich in der Kälte mit dunkler rothvioletter Farbe auf; versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser und bringt sie zum Sieden, so wird die Farbe blassgelb und die Auflösung enthält nun isatinsaures Kali. Die isatinsauren Salze sind gelb; die erste Färbung beim Zusammenbringen von Isatin mit Kali gehört demnach einer eigenthümlichen Verbindung an, welche nicht isatinsaures Kali ist, sondern, wie ich zeigen werde, blos

Isatin und Kali enthält *). Diese Verbindung ist roth und wenig beständig; sie nimmt sehr schnell 1 At. Wasser auf, um Isatinsäure zu bilden. Ich habe gezeigt, dass, wenn man Ammoniak auf Isatin giesst, sich das letztere auflöst und eine karminrothe Flüssigkeit bildet, welche beim Neutralisiren mit einer Säure einen Niederschlag von Isatin giebt. Ich schloss hieraus, dass die Flüssigkeit isatinsaures Ammoniak enthielte; diess ist jedoch nicht der Fall, denn die isatinsauren Salze fällen die Silbersalze mit gelber Farbe nur, wenn sie concentrirt sind, während die Auflösung des Isatins in Ammoniak einen karminrothen Niederschlag giebt, der eine Verbindung von Isatin und Silberoxyd ist.

Man hat weiter oben gesehen, dass das isatoschwefligsaure Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt (ein Gemenge von schwefligsaurem Silberoxyd und Isatin) und dass dieser Niederschlag bei Behandlung mit Ammoniak hell karminroth wird. Diese Verbindung ist die nämliche wie die, welche man direct mit schwefligsaurem Silberoxyd, Isatin und Ammoniak, oder blos mit salpetersaurem Silberoxyd, Isatin und Ammoniak erhält.

Ich habe 2 Verbindungen analysirt, von welchen die eine karminroth, die andere roth von der Farbe des Eisenoxyds war. Die erste war durch Eingiessen von isatoschwefligsaurem Kali in eine stark ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten; die braunrothe Flüssigkeit liess allmählig ein krystallinisches karminrothes Pulver fallen. Im zweiten Falle goss ich eine schwach ammoniakalische Lösung von isatoschwefligsaurem Kali in salpetersaures Silberoxyd. Der Niederschlag war gelatinös und schmuzig-roth.

Diese beiden Niederschläge entwickelten mit Salzsäure keine schweflige Säure und verwandelten sich in Chlorsilber und Isatin.

0,280 des karminrothen Niederschlages gaben beim Glühen:

0,114 Silber oder 40,7 p.C.

0,500 des zweiten gaben:

0,204 Silber oder 40,8 p. C.

Diese Niederschläge waren also Verbindungen von Isatin und Silberoxyd:

*) Vgl. dies. Journ. XXIV. 13.

		Ber.
Isatin	1840	—
O =	100	—
Ag =	1350	41,0
	3290	100,0.

Das Isatinsilberoxyd ist roth; die ammoniakalische Isatinauflösung, welche das salpetersaure Silberoxyd roth fällt, besitzt dieselbe Farbe; wenn man endlich Kali auf Isatin giesst, so ist die Auflösung anfangs violettroth, es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die letztere eine Verbindung von Isatin mit Kali enthält. Der folgende Versuch lässt hierüber kaum einen Zweifel übrig. Wenn man festes Kali schnell mit Isatin zusammenreibt und sogleich absoluten Alkohol hinzufügt, so erhält man eine karminrothe Lösung, welche mit dem salpetersauren Silberoxyd einen gelatinösen rothen Niederschlag giebt; wenn man aber wartet, bis die kalihaltige Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat, so fällt sie das Silbersalz nicht mehr, ausser wenn es sehr concentrirt ist; aber in diesem Falle ist der Niederschlag gelb und besteht aus isatinsaurem Silberoxyd. Das Chlorisatin giebt mit dem Kali erst eine rothe und dann eine gelbe Verbindung. Giesst man chlorisatinschwefligsaures Kali in eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen karminrothen Niederschlag, der 34—35 p. C. Silber enthält.

Die Verbindung des Chlorisatins mit Silberoxyd giebt in 100 Theilen:

		Ber.
Chlorisatin	2270	—
O =	100	—
Ag =	1350	36,0
	3720.	

Reibt man Chlorisatin mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd zusammen, so erhält man ebenfalls einen rothvioletten Niederschlag.

Das Bibromisatin verhält sich ebenfalls wie Isatin; wenn man es mit Alkohol kocht und Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd zusetzt, so verliert es seine gelbe Farbe und wird violett.

Eine siedende Isatinlösung, zu welcher man etwas Ammoniak hinzusetzt, bildet mit dem Zinnchlorür einen weissen Nie-

derschlag, der beim Sieden eine prachtvolle karminrothe Farbe annimmt.

Die filtrirte siedende Flüssigkeit ist rosenroth, sie wird aber nach einigen Secunden gelb. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand ist rosenroth.

LIV.

Ueber die unterchlorige Säure, und einige Beobachtungen über die Körper im amorphen und krystallisirten Zustande.

Von

J. PELOUZE.

(Compt. rend. T. XVI. p. 43.)

Bei der Wiederholung einiger hauptsächlichen Versuche, welche Gay-Lussac in seiner Abhandlung *über die Verbindungen des Chlors mit den Basen* angeführt hat *), habe ich gefunden, dass die Einwirkung des Chlors auf das rothe Quecksilberoxyd nicht constant sei und sich nach der Bereitung dieses Präparates richte **). Bei der Untersuchung über die Ursache dieser Erscheinung bin ich zu folgenden Resultaten gelangt.

Das Quecksilberoxyd, welches man durch Zersetzung des Nitrats oder des Chlorids mittelst eines Ueberschusses von kaustischem Kali erhält, giebt, wenn es, gut gewaschen und bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, in eine mit Chlor völlig angefüllte Flasche gebracht wird, eine lebhafte Licht- und Wärmeentwickelung. Zahlreiche Krystalle von Chlorid erfüllen den Raum des Gefässes und legen sich an die Wände desselben an. Die grünlich-gelbe Farbe des Gases verschwindet und macht einer rein orangegelben von geringer Tiefe Platz. Oeffnet man die erkaltete Flasche unter Wasser, so dringt dieses hinein und erfüllt dieselbe zum grössten Theile; stets bemerkt man einen unlöslichen Gasrückstand, welcher aus freiem Sauerstoffgase besteht. Das Volumen des letztern ist je nach

---

*) Dies. Journ. XXVII. 1.

**) Vgl. die folgende Abhandlung.

der Menge des angewandten Chlors, nach der Temperatur und der grössern oder geringern Vertheilung des Quecksilberoxyds wechselnd. Wenn man, anstatt bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilberoxyd mit dem Chlor in Berührung zu bringen, die Flasche durch eine Kältemischung abkühlt, so zeigt sich nicht mehr die Lichtentwickelung; die Wärmeentwickelung wird nur gering und fast die ganze Menge des Chlors verwandelt sich in die unterchlorige Säure (*Acide hypochloreux*). Die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffes ist sehr gering, zuweilen völlig Null.

Wenn man einen starken Chlorstrom durch eine mit diesem Quecksilberoxyd gefüllte Röhre leitet, so zeigt sich der Erfolg des ersten Versuches; die Röhre erhitzt sich sehr stark, das austretende Gas ist fast reiner Sauerstoff. Ist der Chlorstrom langsam, so herrscht die unterchlorige Säure vor.

Ist die Röhre mit Eis umgeben, so bildet sich, wie stark auch der hindurchgeleitete Chlorstrom sein mag, allein unterchlorige Säure. Mit einem Worte, das einzige gasförmige Product, welches durch die Einwirkung des Chlors auf das Quecksilberoxyd erzeugt wird, ist unterchlorige Säure, wenn man dafür sorgt, dass keine Temperaturerhöhung stattfindet.

Nach einiger Zeit indessen erlangt das nur unvollständig zerlegte Quecksilberoxyd, dessen Temperatur durch den schnellen Chlorstrom beträchtlich erhöht worden war, die Eigenschaft, das später darauf einwirkende Chlor fast völlig in unterchlorige Säure zu verwandeln.

Dieser Umstand brachte mich auf die Idee, unmittelbar zur Darstellung der unterchlorigen Säure Quecksilberoxyd anzuwenden, welches durch Fällung und Calcination bei 300—400° erhalten worden war. In der That giebt ein solches Oxyd, in eine mit Chlor gefüllte Flasche gebracht, nur das orangegelbe Gas von sehr reiner unterchloriger Säure. Die Einwirkung ist weniger energisch als bei dem bei niedriger Temperatur getrockneten Quecksilberoxyde, es bedarf einiger Minuten, bis sie völlig beendet ist, und das Wasser dringt jetzt völlig in die Flasche ein, ohne einen bemerkbaren Rückstand zu lassen.

Eben so erhielt man andrerseits, wenn ein Chlorstrom über ein solches Oxyd geleitet wurde, reine unterchlorige Säure, höchstens gemengt mit Chlor, wenn der Strom zu rasch ging.

Man sieht, wie wichtig diese Resultate für die Bereitung der unterchlorigen Säure sind.

Das Verfahren, welches Balard angegeben hat, um diese Säure darzustellen, ist sehr complicirt und schwierig auszuführen. Auf eine sehr glückliche Weise ist dasselbe durch Gay-Lussac vereinfacht worden, welcher vorgeschlagen hat, das unterchlorigsaure Gas zu bereiten, indem man unmittelbar trocknes Chlor und Quecksilberoxyd bei völligem Ausschlusse der Feuchtigkeit auf einander wirken lässt. Dieses Verfahren gelingt völlig, wenn das Oxyd vorher calcinirt gewesen ist; aber 1 Vol. Chlor kann bei seiner Einwirkung auf das Quecksilberoxyd in einer verschlossenen Flasche nicht mehr als die Hälfte seines Volumens an unterchloriger Säure erzeugen. Diese für die Geschichte der unterchlorigen Säure so wichtige Thatsache ist durch mehrere sehr merkwürdige Versuche von Gay-Lussac selbst ausser Zweifel gesetzt worden. Es folgt daraus, dass, wenn man das Gefäss, in welchem man die Säure bereitet hat, öffnet, sich diese mit dem gleichen Volumen atmosphärischer Luft füllt.

Abgesehen von dieser hauptsächlichen Ursache der Verunreinigung des Gases, ist dieses immer in Berührung mit dem Chlorid und dem Oxyd des Quecksilbers, oder mit dessen Oxychlorür. Alle diese Unbequemlichkeiten wird man auf folgende Weise vermeiden.

Man lässt das Chlor, Blase für Blase, durch eine Waschflasche mit Wasser, sodann durch eine Röhre mit Chlorcalcium und endlich durch eine Röhre streichen, welche mit niedergeschlagenem Quecksilberoxyd gefüllt ist, das nahe bis zu seiner Zersetzung erhitzt gewesen. Diese letzte Röhre ist mit einer etwas engern zusammengeschmolzen, deren Ende in eine Flasche taucht, in welcher man die unterchlorige Säure auffangen will. Die atmosphärische Luft ist bald durch dieses Gas ausgetrieben.

Ich habe versucht, die Säure flüssig zu machen, und bin dazu gelangt, indem ich sie bis auf —20° erkältete bei dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke. Es reicht hin, die Glasröhre, welche das Gas zuführt, in einen kleinen Glaskolben mit langem Halse zu leiten, welcher mit einem Gemisch von Schnee und Kochsalz umgeben ist. In 1 oder 2 Stunden kann man sich mehrere Grammen der Säure verschaffen.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: Seine Farbe ist roth, ganz dem arteriellen Blute ähnlich; sein Geruch erinnert an den des Jods und des Chlors, ist jedoch stärker, durchdringender und afficirt die Augen sehr schmerzhaft. Bei —19° oder —20° geräth er in's Kochen. Sein Dampf ist rothgelb, so dass es unmöglich ist, ihn mit dem Chlor zu verwechseln, namentlich wenn man beide Gase neben einander betrachtet. Der Dampf erregt starken Husten und Blutspeien und würde ohne Zweifel schon in geringer Menge als heftiges Gift wirken. Die flüssige Säure ist schwerer als das Wasser; sie sinkt in demselben zu Boden, löst sich nach und nach darin auf und ertheilt ihm eine orangegelbe Farbe.

Arsenik, Phosphor und Kalium brennen mit Flamme und zuweilen mit lebhafter Explosion, wenn man sie in flüssige oder dampfförmige Säure bringt. Pulverförmiges Antimon verhält sich auf gleiche Weise; wenn man es aber weniger fein vertheilt anwendet, z. B. in kleinen glänzenden Stücken von der Grösse eines Nadelknopfes, so kann man die flüssige Säure bei +20° darüber abdestilliren, ohne dass man eine Einwirkung dieser beiden Körper auf einander bemerkte.

Wenn man einerseits die grosse Unbeständigkeit der unterchlorigen Säure und andrerseits die kräftige Einwirkung des pulverförmigen Antimons auf dieselbe betrachtet, so kann man nicht umhin, hierin eine analoge Erscheinung zu finden mit denen, welche das schwammige und das geschmolzene Platin bei der Berührung mit einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff zeigt. Es würde bei dieser Annahme hinreichen, das Antimon fein zu pulvern, um es in einen dem Platinschwarz oder Platinschwamm ähnlichen Zustand zu versetzen. Bei einer gelinden Wärme detonirt die unterchlorige Säure, jedoch trennen sich zuweilen ihre Elemente langsam und ohne Geräusch.

Sehr merkwürdig ist es, dass die Erschütterungen, welche durch einen einzigen Feilstrich an der Röhre, auf deren Boden sich einige Tropfen der Säure befinden, hinreicht, um die Verbindung detoniren zu lassen, selbst wenn sie sich in einem Kältegemisch von —20° befindet. So ist es auch sehr gefahrvoll, sie aus einem Gefässe in das andere zu giessen.

Anfangs glaubte ich, die rothe Flüssigkeit wäre eine Verbindung von 1 Aeq. Chlor mit 2 Aeq. Sauerstoff, aber die Art der Be-

reitung, welche ich anwandte, die Zersetzungsprodukte durch die Wärme, welche aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoffgas bestehen, die Vergleichung der Eigenschaften derselben in der wässrigen Lösung mit denen, welche die von Gay-Lussac und Balard dargestellte Substanz besitzt, liessen mir keinen Zweifel über die Identität der Flüssigkeit mit der unterchlorigen Säure.

Ich habe oben gesagt, die unterchlorige Säure sei wesentlich gefärbt, sowohl im gasförmigen als im flüssigen Zustande, sowohl in der verdünnten als concentrirten wässrigen Lösung. Diess wird durch folgende Thatsachen bewiesen.

Die durch Kälte flüssig gemachte Säure löst sich, wenn man sie bei niedriger Temperatur mit Wasser in Berührung bringt, nach und nach darin auf, indem sie bis zu Ende ihre rothe Farbe beibehält. Die Lösungen, welche man nach und nach davon erhält, besitzen stets die orangegelbe Farbe. Das Wasser, in welches man die gasförmige Säure leitet, scheint sich anfangs nicht zu färben, aber diese Färbung nimmt mehr und mehr zu in dem Maasse, dass die Absorption fortschreitet. Wird diese Lösung mit Quecksilberoxyd geschüttelt, so verliert sie nicht die Farbe, was die Abwesenheit des Chlors zu beweisen scheint, denn dieses würde eine neue Menge unterchloriger Säure erzeugen.

Mischt man Quecksilberoxyd mit Wasser von 2—3°, welches eine grosse Menge von Krystallen von Chlorhydrat suspendirt enthält, so verschwinden diese und bringen unterchlorige Säure hervor, und die Flüssigkeit, einige Augenblicke sich selbst überlassen, um den Ueberschuss des Oxyds abzuscheiden, besitzt nun eine deutlich gelbe Farbe. Einige Male habe ich so eine gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche nicht über ihr 8- oder 10faches Volumen an unterchloriger Säure enthielt.

Die niedrige Temperatur, bei welcher dieser Versuch angestellt ist, scheint nicht die Erklärung zuzulassen, dass die Färbung von dem freien Chlor herrühre. Chlor, welches man in kaltes Wasser leitet, das Quecksilberoxyd suspendirt hält, erhält gleichfalls die Färbung der unterchlorigen Säure.

Die gesättigten Auflösungen der unterchlorigen Säure lassen bei gelinder Erwärmung ein röthlich-gelb gefärbtes Gas

entweichen. Alle diese Thatsachen lassen sich meiner Meinung nach leicht so erklären:

Die unterchlorige Säure ist ein röthlich-gelb gefärbtes Gas; diese Farbe ist ihr eigenthümlich; sie behält sie im gasförmigen und wasserfreien Zustande und steigert sie im tropfbar flüssigen.

Mit dem Wasser bildet die Säure ein Hydrat von unvergleichlich schwächerer gelber Farbe, als die des Gases ist, so dass wenig gesättigte Auflösungen fast ungefärbt erscheinen, während sie in der That stets gefärbt sind. So erscheint die Farbe des Wassers, welches einige Volumina des Gases absorbirt hat, in einem gewöhnlichen Glase betrachtet, fast völlig farblos, zeigt jedoch in einer Röhre von 2 — 3 Decim. Länge eine deutlich gelbe Farbe. Diess findet eben sowohl bei der nach Gay-Lussac's und Balard's Methoden dargestellten, als bei der mit der flüssigen Säure bereiteten Lösung statt.

Es scheint mir also, dass die unterchlorige Säure, wie die übrigen gasförmigen Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoffe, wesentlich gefärbt und dass diess Gay-Lussac entgangen ist, indem er nicht hinreichend concentrirte Lösungen untersucht hat.

Die unterchlorige Säure ist in Wasser viel leichter löslich, als man angenommen hatte. Bei 0° löst dieses wenigstens das 200fache seines Volumens auf. 1 Cb. C. dieser Lösung zerstört 400 Cb. C. der normalen arsenigen Probeflüssigkeit. Da Chlor und Sauerstoff ein genau gleiches entfärbendes Vermögen in der unterchlorigen Säure haben, wie diess Gay-Lussac gezeigt hat, und die Formel Cl O (Cl_2O) 2 Vol. dieses Gases darstellt, so folgt daraus, dass das Wasser, wie ich gesagt habe, das 200fache seines Volumens davon aufnimmt. Mit anderen Worten, 1 Vol. der Lösung entfärbt so gut als 400 Vol. Chlor; es zeigt also 40000 chlorometrische Grade.

Da die Dichtigkeit des Gases 2,977 ist, so wiegt 1 Liter desselben bei 0° und 760 Mm. 3,864 Gr. 100 Th. Wasser müssen also 77,364 Th. der Säure oder mehr als $^3/_4$ seines Gewichtes auflösen. Dieses Verhältniss nähert sich ungefähr 1 Aeq. Säure und 6 Aeq. Wasser.

Die Eigenschaften der wässrigen unterchlorigen Säure sind von Balard sorgfältig studirt worden, aber er hatte sie in

keinem concentrirten Zustande; ich werde von diesem einige Eigenschaften anführen.

Die Farbe derselben ist gelb wie die einer concentrirten Goldchloridlösung; ihr Geruch ist durchdringend und unerträglich; es ist derselbe wie der der entfärbenden Chlorüre, abgesehen von seiner Stärke, die weit bedeutender ist; sie besitzt eine ausserordentlich ätzende Kraft gegen die Haut, welche sie schnell zerstört und dabei unter heftigen Schmerzen eine tiefe Wunde hervorbringt, welche nur schwer vernarbt.

Antimon zersetzt die Lösung sehr schnell; Arsenik entzündet sich darin, selbst mitten in der Flüssigkeit, mit schönem blauem Lichte. Die Chlorwasserstoff- und Oxalsäure und das Ammoniak bewirken ein lebhaftes Aufbrausen; arsenige Säure wird unter einer Reihe kleiner Detonationen oxydirt.

Schnell verwandelt sie Schwefelblei in schwefelsaures Salz, und diese Eigenschaft ist so stark, dass man sie selbst noch in hohem Grade in einer Flüssigkeit findet, welche mit dem 100-fachen ihres Volumens Wasser verdünnt ist. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um Holzwerk und Gemälde wiederum zu bleichen, auf deren Oberfläche das Bleiweiss durch Schwefelwasserstoffausdünstungen geschwärzt worden ist.

Die wässrige Lösung bringt in den Auflösungen der Manganoxydulsalze einen schwarzen sammetartigen Niederschlag von reinem Mangansuperoxyd hervor, in dem Bleioxydsalze hingegen einen von braunem Superoxyd. Man kann sich der Säure mit Vortheil bedienen, um sich diese beiden Oxyde im Zustande der höchsten Vertheilung zu verschaffen, welcher sie zu eigenthümlichen Reactionen geeignet macht. Unter den verschiedenen Bleioxydsalzen, welche sich besonders hierzu eignen, ist das dreibasische essigsaure Salz, in vielem Wasser gelöst, das passendste. So kann auch, wie es schon Balard beobachtete, die unterchlorige Säure an die Seite des Wasserstoffsuperoxyds gesetzt werden, durch die Leichtigkeit, mit welcher seine Elemente sich unter dem Einflusse gewisser Stoffe trennen, ohne dass diese etwas aufnehmen oder abgeben. So zersetzt z. B. das Chlorsilber sehr schnell die wässrige Lösung der Säure.

Die leichte Zersetzbarkeit dieser Säure durch die Chlorwasserstoffsäure liefert ein vortreffliches Mittel, sich die Krystalle des Chlorhydrats in grosser Menge zu verschaffen. Es

reicht hin, eine Lösung der Säure bis auf +2—3° zu erkälten und tropfenweise Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. Das entwickelte Chlor verbindet sich sofort mit dem Wasser und man erhält eine solche Menge von Krystallen, dass die Masse fast erstarrt.

Ich habe angegeben, welches die Bedingungen sind, unter denen man ein für die Bildung der unterchlorigen Säure geeignetes Quecksilberoxyd erhält. Wir werden jetzt sehen, wie verschieden die Reactionen des Chlors auf dasselbe Oxyd sind, wenn dieses durch Calcination des salpetersauren Salzes oder durch directe Oxydation des Quecksilbers erhalten worden ist.

Das Oxyd, welches man auf diese Weisen erhält, besitzt eine Orangefarbe, welche dunkler ist als die des auf nassem Wege erhaltenen. Es ist in mehr oder minder voluminösen Blättchen oder in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, die beim Sonnenlichte sehr glänzen. Unterwirft man dieses Oxyd der Einwirkung des Chlors unter denselben Umständen, welche ich bei dem gefällten Oxyde angegeben habe, so bemerkt man keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung. Die Bildung der unterchlorigen Säure ist so unbedeutend, dass ich anfangs geglaubt habe, sie finde gar nicht statt; erst nach einigen Stunden kann man sie wahrnehmen. Sowohl bei den mikroskopischen Blättchen als bei den voluminösen Krystallen kann man diese Trägheit der Einwirkung wahrnehmen. Wenn man durch ein sehr lange anhaltendes Reiben dieses Quecksilberoxyd in ein sehr feines Pulver verwandelt hat, wird es ein wenig unterchlorige Säure erzeugen; aber verglichen mit der durch das gefällte Oxyd gebildeten Menge, ist diese unendlich unbedeutend.

Ich glaube, die Ursache dieser Erscheinung können wir zwei verschiedenen physikalischen Zuständen dieses Oxyds zuschreiben.

Das *amorphe* Oxyd allein würde fähig sein, von dem Chlor zerlegt zu werden bei der gewöhnlichen und einer niedrigern Temperatur; das *krystallisirte* Oxyd widersteht dem Chlor unter denselben Umständen. Was mich zu dieser Meinung veranlasst, ist, dass das dreibasische schwefelsaure Quecksilberoxyd, erhalten durch die fortgesetzte Einwirkung des kochenden Wassers auf das neutrale Salz, obwohl auf nassem Wege bereitet und bei einer niedrigen Temperatur getrocknet, in Berührung mit Chlor keine unterchlorige Säure liefert, sie wenigstens mit einer

ausserordentlichen Langsamkeit erzeugt und in sehr geringer Menge, ganz wie das Quecksilberoxyd in Krystallen.

So wenigstens verhielt sich eine Probe dieses basischen Salzes, dessen Structur krystallinisch erschien.

Der Einwand, dass das krystallisirte Oxyd und namentlich der Staub desselben eine kleine Menge unterchloriger Säure erzeugen kann, scheint mir nicht hinreichend, um die angeführte Hypothese zu bekämpfen, denn es kann leicht sein, dass dieses Oxyd eine kleine Menge des amorphen Oxyds enthält. Ich zweifle, dass die Chemiker, welche meine Versuche wiederholen werden, die von mir angegebenen Verschiedenheiten einer rein mechanischen Ursache werden zuschreiben, da bei dem amorphen Oxyde eine viel grössere Oberfläche wirksam wird. Ich meine, dass das Pulver die Natur dieser Oberfläche ändert und die kleinen Quantitäten des amorphen Oxyds blosslegt, welche in dem Innern der Krystalle verborgen liegen.

Wie dem auch sei, ich wollte wissen, ob das amorphe und das krystallisirte Quecksilberoxyd sich unter dem Einflusse der Hitze gleich verhielten.

Indem ich mich erinnerte, dass Wöhler *) beträchtliche Differenzen zwischen den Schmelzpuncten derselben Verbindungen je nach ihrem amorphen und krystallisirten Zustande gefunden hatte, so schien es mir möglich, dass etwas Aehnliches bei den Zersetzungspuncten des amorphen und des krystallisirten Quecksilberoxyds sich zeigen könnte. In der That zersetzt sich das amorphe Quecksilberoxyd, auf welches das Chlor so kräftig einwirkt, viel früher als das krystallisirte. Die Differenz ist so gross, dass, wenn man beide Oxyde in dasselbe Metallbad, oder, noch bequemer, in die Muffel eines Cupellirofens bei einer angemessen gemässigten Temperatur bringt, das amorphe Oxyd völlig verschwindet, während das krystallisirte sich kaum zu zersetzen beginnt.

So ist es also gewiss, dass dieselbe Verbindung allein dadurch, dass sie krystallisirt oder amorph ist, aufhört, gegen andere Stoffe dieselben Reactionen zu zeigen, und also grosse Verschiedenheiten in den Zersetzungspuncten durch die hohe Temperatur darbietet. Das ist das Wirksamste, um mich so auszudrücken,

*) Dies. Journ. XXV. 54.

in seiner Reaction, welches sich zuerst zerlegt, und diess findet nicht allein bei dem Quecksilberoxyd statt. Ich habe dasselbe von dem krystallisirten und amorphen Mangansuperoxyd, der Kreide und dem isländischen Kalkspathe nachgewiesen. Stets zersetzt sich die amorphe Verbindung früher als die krystallisirte.

Ich hoffe, dass die Versuche, welche ich angeführt habe, geeignet sein werden, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf sich zu lenken; sie zeigen, wie wichtig es ist, einen Unterschied selbst von dem rein chemischen Gesichtspuncte aus zwischen den Körpern zu machen, welche sich nur durch einen eigenthümlichen Aggregationszustand unterscheiden. Man weiss sehr wohl, dass gewisse unlösliche Verbindungen, erhalten durch Fällung, geeigneter zu gewissen Reactionen sind, als diese Stoffe, auf trocknem Wege bereitet, aber man glaubte die Ursache nur in dem verschiedenen Zustande der Cohäsion zu finden, und war weit entfernt, zu glauben, dass diess so weit gehen könnte, selbst eine wesentliche Aenderung in den chemischen Eigenschaften hervorzurufen.

Ueber die Löslichkeit des Chlors in Wasser.

Das Maass dieser Löslichkeit bietet einiges Interesse dar in Beziehung auf den häufigen Gebrauch, welchen man vom Chlorwasser macht. Es scheint, als sei dieselbe mit wenig Sorgfalt bestimmt, wenn man die sehr abweichenden Resultate mit einander vergleicht.

Die Löslichkeit kann mit einer hinreichenden Genauigkeit mit der normalen arsenigen Flüssigkeit ausgemittelt werden, welche Gay-Lussac zuerst vorgeschlagen hat, um den Werth der entfärbenden Chlorverbindungen des Handels zu untersuchen. Das Verfahren ist nicht so genau, dass man dabei auf die barometrische Pression Rücksicht nehmen könnte; die Versuche sind daher bei dem gewöhnlichen Drucke angestellt; sie ergaben folgendes Resultat:

Vol. Wasser.	Vol. des gelösten Chlors.	Temperatur.
100	175 — 180	0°
—	270 — 275	+ 9°
—	270 — 275	10°
—	250 — 260	12°
—	250 — 260	14°

Vol. Wasser.	Vol. d. gelösten Chlors.			Temperatur.
100	200	—	210	30°
—	155	—	160	40°
—	115	—	120	50°
—	60	—	65	70°.

Das Maximum der Löslichkeit liegt also bei $+9-10°$; diess ist genau die Temperatur, bei der sich nicht mehr die Krystalle des Chlorhydrats bilden, oder völlig in der Flüssigkeit verschwinden. Je mehr man die Temperatur des Wassers von diesem Puncte sich entfernen lässt, desto weniger Chlor nimmt es auf. Das bei $8-10°$ gesättigte Wasser ist stark grünlich-gelb gefärbt; lässt man es bis zu 0° erkalten, so lässt es zahlreiche Flocken von Chlorhydrat fallen und die darüber stehende Mutterlauge ist nur noch schwach gefärbt.

Wenn das Wasser mit Chlor gesättigt ist und man schüttelt es mit Luft, so verliert es fast augenblicklich fast die ganze Menge des aufgelösten Gases und wird fast farblos. Durch die Theorie war diese Erscheinung wohl vorauszusehen, indessen war die grosse Leichtigkeit, mit welcher die so wenig löslichen Gasarten, wie Sauerstoff und Stickstoff, das Chlor austreiben, nicht bestimmt; eine Erscheinung, welche bei der Bereitung des Chlorwassers seine Anwendung findet.

Um eine recht gesättigte Auflösung zu erhalten, muss man sich hüten, das Wasser, welches gesättigt werden soll, zu schütteln; denn eine geringe Menge Luft, welche in der Flasche zurückgeblieben ist, treibt eine grosse Menge Chlor aus und schwächt die Stärke der Flüssigkeit.

LV.

Bemerkungen zu den Beobachtungen des Hrn. Pelouze über die Eigenschaften der Körper im amorphen und krystallinischen Zustande.

Von

GAY-LUSSAC.

(Compt. rend. T. XVI. p. 308.)

— — Hr. Pelouze hat gefunden, dass das Quecksilberoxyd, welches aus einer Quecksilberoxydsalzlösung gefällt ist, heftig von Chlor angegriffen wird, während das auf trocknem Wege dargestellte selbst als feines Pulver davon kaum verändert wird, und glaubt, die geringe Einwirkung, die hier stattfindet, auf eine kleine Quantität des amorphen, durch das Pulver blossgelegten Oxyds schieben zu müssen.

In seiner Meinung ist Hr. Pelouze durch Wöhler's angeführte Beobachtung unterstützt worden. Er fand, wie er vermuthete, eine ähnliche Erscheinung bei der Zersetzungstemperatur des amorphen und des krystallisirten Quecksilberoxyds. Die Wichtigkeit der hierüber durch Pelouze aufgeworfenen Frage erfordert, genau sich der von Hrn. Pelouze gebrauchten Ausdrücke zu erinnern (vgl. S. 359 unt. u. f.); es wird dann leichter sein, zur Discussion darüber überzugehen.

Zuerst wollte ich die Versuche von Pelouze über die Zersetzung des amorphen und des krystallisirten Quecksilberoxyds durch die Hitze bestätigen, denn das frühere Verschwinden des amorphen Oxyds in der Muffel eines Cupellirofens, als das des krystallisirten Oxyds, schien mir nicht beweisend.

Ich setzte daher in einem und demselben Metallbade zwei gleich weite Glasröhren, angefüllt mit dem gleichen Gewicht an krystallisirtem Quecksilberoxyd, direct an der Luft gebildet, und mit solchem, welches aus dem Chloride gefällt und gut getrocknet war, der Einwirkung der Wärme aus. Hr. Larivière hatte die Güte, mich bei diesen Versuchen zu unterstützen. Die Gase wurden in kleinen Eprouvetten über Wasser aufgefangen. Die Temperatur wurde langsam gesteigert und dennoch zeigte sich in demselben Augenblicke, oder wenigstens

fast zu gleicher Zeit, das metallische Quecksilber in sehr feinen Tröpfchen auf der innern Seite der Röhre, und der Sauerstoff begann sich zu entwickeln. Jedesmal wenn das Feuer gemässigt, sodann wieder verstärkt wurde, hörte die Sauerstoffentwickelung in beiden Röhren gleichzeitig auf oder erneuerte sich; diess wurde sehr oft wiederholt.

Die Zersetzung des amorphen Oxyds ging nur etwas schneller von Statten wie die des krystallisirten. Dieser Umstand ist leicht zu erklären, und es genügt, gezeigt zu haben, dass die Zersetzung beider Oxyde gleichzeitig auftritt, einhält und wieder beginnt.

Ich habe auch der Einwirkung der Hitze krystallisirten Marmor und kohlensauren Kalk, erhalten durch Lösung desselben Marmors in Chlorwasserstoffsäure und Fällen durch kohlensaures Natron, ausgesetzt. Beide Salze wurden in zwei Porcellanröhren gelegt, dicht neben einander und sich berührend, und in einen Ofen gebracht, wo die Hitze willkührlich regulirt werden konnte. In beiden fand die Entwickelung der Kohlensäure zu derselben Zeit statt, nämlich bei der Rothglühhitze, aber sie war nur schwach und hörte bald wieder auf. Ich schrieb diess der Einwirkung der Oberfläche der Röhre auf den kohlensauren Kalk zu. Bei einer höhern Temperatur, nahe dem Kirschroth, begann die Entwickelung der Kohlensäure von Neuem, und zwar in beiden Röhren zu gleicher Zeit. Verminderte man die Temperatur, indem man den Luftzutritt etwas hemmte, so begann sogleich die Kohlensäureentwickelung sich zu verlangsamen und hörte dann gänzlich auf; eine starke Absorption fand statt, und das Wasser der Wanne, über welchem das Gas aufgefangen wurde, würde in die Porcellanröhre zurückgestiegen sein, wenn die Sicherheitsröhren nicht den Zutritt der atmosphärischen Luft gestattet hätten. Wurde das Feuer durch Zutritt der Luft im Ofen verstärkt, so begann die Kohlensäureentwickelung in beiden Röhren wieder gleichzeitig. Dieses Wechseln der Temperatur liess man sehr häufig sich wiederholen und stets mit denselben Resultaten.

Ich kann mir daher nicht erklären, wie Hr. Pelouze immer die amorphe Verbindung sich früher zersetzen sah als

die krystallisirte, wenn unser Verfahren, diess zu prüfen, dasselbe gewesen ist *).

Für die, welche die Versuche wiederholen, will ich bemerken, dass sie sich nicht an die Volumina der entwickelten Gasarten halten müssen bei dem Vergleiche, da sie unter fast ganz gleichen Umständen von der Grösse der Oberflächen abhängen können, welche der Einwirkung der Hitze ausgesetzt sind, sondern an das gleichzeitige Erscheinen der Gasarten, ihre Verminderung und endlich ihr Verschwinden. Immer, wenn ich die untersuchten Körper in dem Zustande des feinsten Pulvers anwandte **), habe ich gefunden, dass im Gange der Entwickelung der Körper keine grosse Verschiedenheit stattfand, sowohl bei dem Quecksilberoxyd als bei dem kohlensauren Kalke.

Die Wirkungslosigkeit des Chlors auf das krystallisirte Quecksilberoxyd und seine kräftige Einwirkung auf das gefällte liessen Hrn. Pelouze zwei verschiedene Zustände der Substanz annehmen, welche einflussreich genug wären, um diese Reactionen zu modificiren.

Ich beeile mich, zu sagen, dass davon häufige Beispiele existiren, die man nicht läugnen kann; aber je mehr sie geheimnissvoll für uns sind, sowohl in ihrer Ursache als in ihrer Wirkung, desto mehr Umsicht müssen wir anwenden, wenn wir sie bei den chemischen Erscheinungen eine Rolle spielen lassen. Ich glaube, dass die Verschiedenheit der Wirkung des Chlors auf beide Oxyde des Quecksilbers nicht anomal ist, und erkläre sie folgendermaassen:

Zuerst ist, wie Pelouze selbst beobachtet hat, die Ein-

---

*) Ich habe später erfahren, dass Hr. Pelouze selbst die Differenz in der Zersetzung des Quecksilberoxyds, des kohlensauren Kalkes, des Mangansuperoxyds durch die Hitze im amorphen und krystallisirten Zustande nicht durch die Temperatur, bei welcher die Zersetzung stattfindet, gemessen hat, sondern durch die Zeit und die Menge der Zersetzungsproducte, die durch dieselbe Temperatur gebildet werden.

**) Die Pulverisirung des krystallisirten Oxyds ist hierbei gestattet, denn Hr. Pelouze gab dem Hrn. Thénard selbst an, dass er den Kalkspath wie auch das krystallisirte Quecksilberoxyd im Zuande des feinsten Pulvers angewandt habe.

(Noten des Hrn. Gay-Lussac.)

wirkung des Chlors auf das amorphe und das krystallisirte Oxyd im Wasser völlig gleich, bis auf die Zeit, welche bei dem krystallisirten ein wenig grösser sein muss als bei dem amorphen. Welche Rolle spielt nun diese Flüssigkeit bei dem Versuche? Ich sehe darin keine andere als die, dass sie auflösend wirkt; sie entfernt fortwährend das Quecksilberchlorid, welches sich auf der Oberfläche des Oxyds bildet, und legt diese immer wieder bloss. Diess ist die günstigste Bedingung für die chemische Einwirkung beider Körper. Entfernt man das Wasser, so bleibt die Einwirkung des Chlors auf das krystallisirte Oxyd nicht weniger dieselbe, denn es bildet sich ebenfalls noch Chlorid und unterchlorige Säure *(Acide chloreux)*, obwohl in sehr geringer Quantität. Pelouze kommt darin mit mir überein, aber er erklärt diess dadurch, dass das krystallisirte Oxyd eine kleine Menge des amorphen Oxyds enthalte, von der eine grössere Menge durch das Pulvern blossgelegt werde, die in dem Innern der Krystalle versteckt sei, weshalb dieses dann etwas mehr Säure bilde. Aber diess ist eine neue Annahme, gestützt auf jene erste, so dass die eine nicht dazu dienen kann, die andere aufrecht zu erhalten. Es bleibt ausgemacht, dass die Wirkung des Chlors auf beide Oxyde des Quecksilbers dieselbe sei, da die Producte dieselben sind, und dass der einzige Unterschied in der Zeit besteht, welche erforderlich ist, damit sie in beiden Fällen vollständig sei.

Die scheinbare Trägheit in der Einwirkung des Chlors auf das krystallisirte Oxyd kann völlig mit der der concentrirten Salpetersäure gegen die kohlensaure Baryterde verglichen werden. Ist die Säure mit vielem Wasser verdünnt, so dass das gebildete Nitrat sich auflösen kann, so ist die Reaction sehr lebhaft, wie bei dem Chlor und dem Quecksilberoxyd bei Gegenwart des Wassers. Eben so zersetzen Kalium und Natrium das Wasser sehr lebhaft, weil ihre Oxyde darin so leicht löslich sind; andere Metalle, gleichfalls im Stande, allein das Wasser zu zersetzen, oxydiren sich darin nur sehr langsam, wenn sie in Wasser unlösliche Oxyde bilden; in Berührung mit Säuren hingegen, welche diese Oxyde leicht auflösen, geht die Zerlegung des Wassers mit grosser Lebhaftigkeit vor sich *); so bleiben

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass kein Metall, welches nicht für sich das Wasser zerlegt, diess in Berührung mit Säuren thut.

sehr stark oxydirbare Stoffe in Berührung mit stark oxydirenden, ohne eine Veränderung zu erfahren; so geht die Verbrennung der Kohle, welche eine flüchtige Verbindung dabei bildet, so leicht vor sich, während das unendlich brennbarere Bor sehr schwer sich oxydirt und darin inne hält, wenn seine Oberfläche mit einer dünnen Schicht Borsäure bedeckt ist u. s. f.

Aber, wird man einwenden, weshalb wird das amorphe oder gefällte Quecksilberoxyd so leicht ohne Einwirkung des Wassers von dem Chlor angegriffen, weshalb hindert das Quecksilberchlorid, das sich doch in beiden Fällen bilden muss, nicht auch hier die Verbreitung der Wirkung? Ich glaube, die Antwort ist leicht. Ich erinnere zuerst daran, dass nach Pelouze das gefällte und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Oxyd mit dem Chlor kein anderes gasförmiges Product liefert als die unterchlorige Säure, wenn man Temperaturerhöhung vermeidet. Wird das Oxyd in trocknes Chlor bei gewöhnlicher Temperatur gebracht, so zeigt sich eine lebhafte Wärme- und Lichtentwickelung und man erhält kein anderes gasförmiges Product als Sauerstoff. Erkältet man das Chlor durch eine Kältemischung, so wird dieses durch unterchlorige Säure ersetzt; das Resultat ist kein anderes, wenn man das amorphe Oxyd bis auf 300—400° vorher erhitzt hatte; das Oxyd ist durch die Hitze zusammengesintert, wird nun langsamer durch das Chlor angegriffen und die Temperatur steigert sich weniger.

Wendet man bei der gewöhnlichen Temperatur das amorphe Oxyd an, welches nicht calcinirt ist, so ist es sehr leicht, stets unterchlorige Säure ohne Sauerstoff zu erhalten, wenn man es, bevor man es in das Chlor bringt, mit einer gewissen Menge Sand oder feingepulverten schwefelsauren Kali's mengt. Die entwickelte Wärme ist durch die Mischung gemässigt, und die Einwirkung zwischen beiden Körpern pflanzt sich nur langsam fort, um so mehr, je grösser die Menge der wirkungslosen Substanz ist. Wenn ich diese zu $\frac{1}{3}$ des Volumens des Oxyds nahm, so habe ich immer ein Gas erhalten, welches ohne bemerkbaren Rückstand von dem Wasser leicht absorbirt wurde, obwohl das Gemenge wenig innig gemacht war.

Die Producte der Einwirkung des Chlors auf das amorphe Oxyd hängen also von der Temperatur ab, bei welcher sie sich bilden; aber diese Einwirkung geht bis zu Ende fort; man

kann sie verlangsamen, aber nicht völlig aufheben. Das gefällte Oxyd befindet sich in so feiner Vertheilung, dass man sie molecülär nennen könnte, und das Chlor durchdringt seine ganze Masse.

Nicht dasselbe findet bei dem krystallisirten Oxyd statt. Es ist so dicht, dass die mechanische Zertheilung nicht im Stande ist, es so zu zerkleinern wie das gefällte Oxyd. Es ergiebt sich daraus, dass die Einwirkung des Chlors viel langsamer und die Temperaturerhöhung viel geringer sein muss. Diess erklärt, weshalb die Einwirkung, kaum begonnen, sogleich wieder aufhört. Das erzeugte Quecksilberchlorid, welches auf der Oberfläche des Oxyds fest zurückbleibt, reicht hin, wie gering auch seine Schicht sei, um die Einwirkung des Chlors auf das Oxyd zu hindern. Es bildet sich unterchlorige Säure, und zwar im Verhältnisse der Menge und der Vertheilung des Oxyds, obgleich stets in geringer Menge; es reicht diess aber hin, zu zeigen, dass die Einwirkung des Chlors auf das krystallisirte Oxyd völlig dieselbe ist wie die auf das amorphe Oxyd, und dass der einzige Unterschied in der Menge der Producte besteht. Wendet man Wasser an, um das Chlorid aufzulösen, oder Wärme, um es zu verflüchtigen, oder auch nur es zu trennen, so sind in beiden Fällen die Resultate dieselben.

Man kann daher in der Differenz der Einwirkung des Chlors auf die beiden Oxyde nur das Resultat einer durchaus mechanischen Ursache erblicken und nicht das von unbekannten Modificationen. Ich glaube, dass die Verwandtschaften stärker und tiefer eingreifend sind und nicht das Spiel solcher hypothetischer Eigenschaften. Eine der merkwürdigsten Modificationen, welche man anführen kann, ist ohne Zweifel die, welche die Kohle im Diamant uns darbietet. Sie ist zu deutlich und es würde schwer sein, für einen und denselben Stoff verschiedenartigere physikalische Eigenschaften aufzufinden, und dennoch bleiben bei den verschiedenen Modificationen die chemischen Eigenschaften der Kohle dieselben. Dumas und Stas sahen den Diamant im Sauerstoffe leichter brennen als den Anthracit und eben so gut als die gewöhnliche Kohle *), und man weiss

*) Wenn unter gewöhnlicher Kohle Graphit verstanden wird, so können wir aus unseren Versuchen dasselbe anführen; die Kohle der

seit langer Zeit, dass es keine Erscheinung giebt, welche die Kohle zeigte und im Allgemeinen nicht auch der Diamant.

Wenn man von Modificationen spricht, so giebt es zwei Umstände zu beobachten, die Existenz dieser Modificationen und ihren Einfluss auf die chemischen Erscheinungen. Wenn man über diesen letztern beim Diamant und mehreren anderen Stoffen urtheilt, so wird man finden, dass er nicht so gross ist, als man anfangs geneigt sein könnte zu glauben, und dass die physikalischen Eigenschaften immer die Effecte der chemischen Kräfte bleiben und sie nicht wesentlich ändern können. Wenn ich mir diese Bemerkungen erlaube, so geschieht diess keineswegs, um die Aufmerksamkeit von diesen Modificationen abzulenken, welche sich bei den Körpern zeigen können, sondern nur um zu verwahren gegen die zu leichte Aufstellung, welche man zuweilen geneigt ist, ihnen zu ertheilen, und gegen die falschen Anwendungen, welche man davon gemacht hat, oder die Wichtigkeit, die man ihnen beilegt. Hier ein Beispiel:

Der Schwefel bietet, einer steigenden Wärme ausgesetzt, verschiedene Erscheinungen dar, die nicht gewöhnlich sind und die man zu Modificationen qualificirt hat. Frankenheim unterscheidet deren 3, welche er mit dem Symbol $S\alpha$, $S\beta$, $S\gamma$ bezeichnet *).

Die erste Modification $S\alpha$ ist der Schwefel im Augenblicke seiner Schmelzung, welche nach Frankenheim bei 112,2° liegt **); er ist sodann durchsichtig und fast farblos. Diese Modification ist es, welche die Krystallisation in Octaëdern liefert, wenn sich der Schwefel aus einem Lösungsmittel ausscheidet.

Die zweite Modification $S\beta$ entsteht über dem Schmelzpuncte und dauert bis zu 250—260°. Der Schwefel ist nur noch durchscheinend und seine Farbe ist dunkelgelb geworden.

Pflanzen indessen erfordert, selbst wenn sie sehr heftig geglüht ist, bei weitem nicht die hohe Temperatur zum Verbrennen als der Diamant, was auch sonst schon bekannt ist. Der Gasretorten-Graphit steht dem Diamant noch voran an Schwerverbrennlichkeit. D. Red.

*) Dies. Journ. XVI. 1, s. auch Berzelius's Jahresbericht 1841, S. 7 und Berzelius's Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. Bd. I. S. 176.

**) Vgl. Marchand in dies. Journ. XXV, 395.

Dieser Modification gehört die prismatische Krystallisation an, welche der Schwefel durch die Schmelzung und Erstarren zeigt.

Die dritte Modification endlich $S\gamma$, die Frankenheim annimmt, beginnt über 250—260°. Der Schwefel ist alsdann braun und beinahe fest. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt, wird er wieder flüssig, erscheint schwarz und kocht nun bei 420°, dann hat man geschmolzenen $S\gamma$, fast so flüssig wie Wasser. Zwischen der Temperatur 250 und 260° bleibt das Thermometer einige Zeit lang stationär, sowohl bei aufsteigender als fallender Temperatur.

Da der Schwefel verdampfen und sublimiren kann unter 250°, so betrachtet man es als klar dass eine jede dieser 3 Modificationen auch ihren eignen Dampf habe, und dass das dunkelgelbe Gas, welches dreimal mehr wiegt, als das Schwefelgas der Rechnung nach wiegen sollte, das des $S\gamma$ und nicht das des $S\alpha$ sei, welcher wahrscheinlich die Modification darstellt, die in die gewöhnlichen Schwefelverbindungen eingeht.

Berzelius fügt diesen Beobachtungen von Frankenheim hinzu: „Wir verstehen nun, wie unrichtig es sein würde, das Atomgewicht des Schwefels nach dem durch Versuche gefundenen spec. Gew. von $S\gamma$ zu berechnen und dass die Berechnung des spec. Gew. für das Gas des Schwefels, welche auf das des Schwefelwasserstoffes und der schwefligen Säure gegründet wird, die einzig richtige ist, die auch mit dem Atomgewichte des Schwefels übereinstimmt. Wir finden ferner, z. B. dass die Ungleichheit der beiden natürlichen Schwefelkiese, die dem Krystallographen Hauy so viele Schwierigkeiten machten, davon herrühren müsse, dass der eine von ihnen $S\alpha$ und der andere $S\beta$ enthält, wenn wir auch nicht bestimmen können, welche Schwefelmodification dem einen und welche dem andern angehört.“

Ich weiss nicht, ob man dabei verharren wird, die Existenz der 3 Modificationen des Schwefels anzunehmen und die Rolle, welche man diesen zuertheilt; was mich betrifft, so finde ich, dass Modificationen, auf Farbennüancen gegründet, eine mehr oder weniger grosse Durchsichtigkeit und Consistenz, nur sehr vag bezeichnet und erklärt sind und dass der Zusammenhang, in welchen man sie mit den Veränderungen der Dichtigkeit beim Schwefeldampfe zu bringen sucht, so wie ihre Exis-

tenz in den isomeren Schwefelkiese, nur auf schwache Grundlagen sich stützen. Diese Modificationen und die Schlüsse, welche man daraus zieht, obgleich sie den Beifall des grössten Meisters in der Wissenschaft sich erworben haben, können nicht anders denn als hypothetische Conjecturen betrachtet werden, welche zu nahe an verborgene Eigenschaften streifen. Sie würden überdiess von einer wenig fruchtbaren Anwendung sein, da sie dieselben Anomalien in Beziehung auf die Dichtigkeit des Dampfes des Phosphors und Arseniks nicht erklären können *).

Hr. Pelouze giebt eine Tabelle über die Löslichkeit des Chlors in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Er bemerkt, die grösste Löslichkeit sei bei +9—10°. Nimmt man 1 Vol. Wasser zur Einheit, so ergiebt sich:

	Vol.		Vol.	
bei 0°	1,75	bis	1,80	Chlor,
— 9°	2,70	—	2,75	—
— 10°	2,70	—	2,75	—
— 12°	2,50	—	2,60	—
— 14°	2,45	—	2,50	—
— 30°	2,00	—	2,10	—
— 40°	1,55	—	1,60	—
— 50°	1,15	—	1,20	—
— 70°	0,60	—	0,65	—

In meiner Abhandlung über die Cohäsion habe ich mich mit demselben Gegenstande beschäftigt, aber da ich über die Löslichkeit einiger Gase im Besondern handeln werde, so habe ich nur das Maximum der Löslichkeit für das Chlor zu ungefähr +8° angegeben **). Folgendes Resultat finde ich unter meinen Aufzeichnungen. 1 Vol. Wasser nimmt auf:

---

*) Durch die Untersuchung von Scheerer und mir über die Modificationen des Schwefels könnte dennoch der Ansicht, welcher Hr. Gay-Lussac so entschieden entgegen tritt, eine Unterstützung gewährt werden. Dies. Journ. XXIV. 129. R. F. Md.

**) Dies. Journ. XVIII. 208.

	Vol.			
bei 0°	1,43	Chlor bei 0° u. 760 Mm.		
— 3°	1,52	—	—	—
— 6,5°	2,08	—	—	—
— 7°	2,17	—	—	—
— 8°	3,04	—	—	—
—10°	3,00	—	—	—
—17°	2,37	—	—	—
—35°	1,61	—	—	—
—50°	1,19	—	—	—
—70°	0,71	—	—	—
—100°	0,15	—	—	—

Ich werde auf diese Löslichkeit des Chlors zurückkommen. Sie ist nicht die wirkliche, sondern nur die scheinbare. Jene erhält man, wenn man diese durch $\frac{P}{f}$ multiplicirt, wo P die atmosphärische Pression und f die Spannkraft der Wasserdämpfe bei jeder Temperatur ist. So ist die scheinbare Löslichkeit des Chlors bei 70° = 0,71 Vol. Die wahre würde sein 0,71 Vol. $\times \frac{0,7600'''}{0,2291'''} = 2,355$ Vol. Diese Beobachtung wiederholt sich bei allen elastischen Flüssigkeiten.

Hr. Dumas fügt hinzu, dass Jacquelain gefunden hat, übereinstimmend mit Hrn. Gay-Lussac, dass sehr fein vertheiltes krystallisirtes Quecksilberoxyd sich ganz gleich dem gefällten gegen Chlor verhält.

LVI.

Ueber einige neue chromsaure Salze.

Von

H. REINSCH.

Schon vor sechs Jahren habe ich in einer Abhandlung über die Verwandtschafts-Verhältnisse der Salpetersäure und deren Einwirkung auf schwefelsaure Salze *) dargethan, dass bei

*) Buchner's Repert. N. R. B. VIII. S. 289.

Einwirkung der Salpetersäure auf schwefelsaures Kali letzteres zersetzt wird und, wenn jene im Ueberschusse angewandt worden, salpetersaures Kali und 2fach-schwefelsaures Kali entstehen. Mischt man aber gleiche Aequivalente Salpetersäure und schwefelsaures Kali zusammen, so bildet sich, wenn die Lösung sich selbst überlassen bleibt, ein Doppelsalz in feinen, sternförmig zusammen gruppirten Nadeln, welches aus gleichen Aequivalenten salpetersaurem und 2fach-schwefelsaurem Kali besteht ($\dot{K}a\,\ddot{\dot{N}} + \dot{K}a\,\ddot{S}_2$). Aehnliche Verbindungen habe ich vor Kurzem zufälliger Weise mit der Chromsäure erhalten, wodurch die chemische Analogie dieser Säuren ebenfalls bestätigt wird.

Bei der Bereitung der Chromsäure nach Fritzsche's Angabe hatte ich wahrscheinlich eine zu grosse Menge chromsaures Kali in die Schwefelsäure gegossen, denn als ich den rothen Präcipitat der Säure mit wenig kaltem Wasser auflöste, so blieb eine ziemliche Menge eines gelben Salzes zurück. Dieses Salz wurde mit Hülfe der Wärme in wenig Wasser gelöst und die Lösung der Ruhe überlassen; es schieden sich bald sternförmig zusammengehäufte breite, vierseitige Nadeln, an denen die rhombische Form wahrgenommen werden konnte, aus. Schon die Krystallisation des Salzes brachte mir meine frühere, oben angeführte Beobachtung wieder in's Gedächtniss, und ich beschloss, das Salz zu analysiren. Es besitzt eine gelblich-rothe Farbe, welche jedoch etwas heller als die des 2fach-chromsauren Kali's ist, einen dem letztern ähnlichen Geschmack, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, durch Erhitzen wird es dunkelroth, es entwickelt dabei nur wenig Wasserdämpfe, schmilzt hierauf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer metallisch glänzenden Masse erstarrt, welche an der Luft nach und nach wieder eine leberbraune Farbe annimmt; diese ist in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisirt wieder. Ich bewerkstelligte die Analyse auf die Weise, dass ich eine bestimmte Quantität des frisch geschmolzenen Salzes mit Salpetersäure stark ansäuerte und diese Lösung mit salpetersaurem Baryt fällte, wodurch keine Spur von Chromsäure niedergeschlagen wird. Eine gleiche Quantität des Salzes wurde hierauf in Wasser gelöst und diese Lösung mit salpetersaurem Baryt gefällt, wobei sich aber etwas freie Salpetersäure bildet, wodurch der chromsaure Baryt nicht

vollständig gefällt wird; es war deshalb nöthig, die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu sättigen, wodurch dann der chromsaure Baryt präcipitirt wurde.

Die abfiltrirte Flüssigkeit war ganz farblos und enthielt keine Spur mehr von Schwefel- oder Chromsäure. Durch Abzug des früher erhaltenen schwefelsauren Baryts erhielt ich den Gehalt der Chromsäure, der Kaligehalt wurde durch Abzug der beiden Säuren von der ganzen Quantität des analysirten Salzes gefunden.

Das Mittel aus 2 Analysen war:

			O.	
$\dddot{S}$	16,21	=	9,69	3
$\dddot{C}r$	38,64	=	17,75	6
$\dot{K}a$	45,15	=	6,98	2.

Daraus ergiebt sich die Formel:

$$\dot{K}a\,\dddot{S}+\dot{K}a\,\dddot{C}r_2.$$

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass das Natron und Ammoniak ähnliche Verbindungen mit diesen beiden Säuren eingehen können. Diese Doppelsalzverbindungen sind in so fern merkwürdig, als bis jetzt nur sehr wenig Salze mit 2 Säuren bekannt sind.

Eigenthümlich ist die Wirkung der Salpetersäure auf das 2fach-chromsaure Kali; es löst sich nämlich darin leicht mit gelber Farbe auf; erhitzt man hierauf die Lösung zum Kochen, so wird sie dunkelbraunroth, nach dem Erkalten wird die Farbe wieder etwas heller; destillirt man hierauf die Salpetersäure zum grossen Theile ab, so bleibt eine schwarze dicke Flüssigkeit zurück, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigt; erhitzt man diese abermals, so destillirt noch etwas sehr concentrirte Salpetersäure über; zuletzt wird die Masse fest, und nun entwickelt sich eine grosse Menge salpetrige Säure. Diese Reaction lässt sich nur aus der Bildung eines ähnlichen Doppelsalzes erklären, welches durch die Hitze zerlegt wird, wobei sich die Chromsäure wieder des Kali's bemächtigt und die Salpetersäure austreibt, denn ganz auf gleiche Weise verhält sich das 2fach-schwefelsaure-salpetersaure Kali. Es ist mir nicht gelungen, dieses Salz im krystallisirten Zustande zu er-

Einwirkung der Salpetersäure auf schwefelsaures Kali letzteres zersetzt wird und, wenn jene im Ueberschusse angewandt worden, salpetersaures Kali und 2fach-schwefelsaures Kali entstehen. Mischt man aber gleiche Aequivalente Salpetersäure und schwefelsaures Kali zusammen, so bildet sich, wenn die Lösung sich selbst überlassen bleibt, ein Doppelsalz in feinen, sternförmig zusammen gruppirten Nadeln, welches aus gleichen Aequivalenten salpetersaurem und 2fach-schwefelsaurem Kali besteht ($\dot{K}a\,\ddot{\dot{N}} + \dot{K}a\,\ddot{\dot{S}}_2$). Aehnliche Verbindungen habe ich vor Kurzem zufälliger Weise mit der Chromsäure erhalten, wodurch die chemische Analogie dieser Säuren ebenfalls bestätigt wird.

Bei der Bereitung der Chromsäure nach Fritzsche's Angabe hatte ich wahrscheinlich eine zu grosse Menge chromsaures Kali in die Schwefelsäure gegossen, denn als ich den rothen Präcipitat der Säure mit wenig kaltem Wasser auflöste, so blieb eine ziemliche Menge eines gelben Salzes zurück. Dieses Salz wurde mit Hülfe der Wärme in wenig Wasser gelöst und die Lösung der Ruhe überlassen; es schieden sich bald sternförmig zusammengehäufte breite, vierseitige Nadeln, an denen die rhombische Form wahrgenommen werden konnte, aus. Schon die Krystallisation des Salzes brachte mir meine frühere, oben angeführte Beobachtung wieder in's Gedächtniss, und ich beschloss, das Salz zu analysiren. Es besitzt eine gelblich-rothe Farbe, welche jedoch etwas heller als die des 2fach-chromsauren Kali's ist, einen dem letztern ähnlichen Geschmack, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, durch Erhitzen wird es dunkelroth, es entwickelt dabei nur wenig Wasserdämpfe, schmilzt hierauf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer metallisch glänzenden Masse erstarrt, welche an der Luft nach und nach wieder eine leberbraune Farbe annimmt; diese ist in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisirt wieder. Ich bewerkstelligte die Analyse auf die Weise, dass ich eine bestimmte Quantität des frisch geschmolzenen Salzes mit Salpetersäure stark ansäuerte und diese Lösung mit salpetersaurem Baryt fällte, wodurch keine Spur von Chromsäure niedergeschlagen wird. Eine gleiche Quantität des Salzes wurde hierauf in Wasser gelöst und diese Lösung mit salpetersaurem Baryt gefällt, wobei sich aber etwas freie Salpetersäure bildet, wodurch der chromsaure Baryt nicht

vollständig gefällt wird; es war deshalb nöthig, die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu sättigen, wodurch dann der chromsaure Baryt präcipitirt wurde.

Die abfiltrirte Flüssigkeit war ganz farblos und enthielt keine Spur mehr von Schwefel- oder Chromsäure. Durch Abzug des früher erhaltenen schwefelsauren Baryts erhielt ich den Gehalt der Chromsäure, der Kaligehalt wurde durch Abzug der beiden Säuren von der ganzen Quantität des analysirten Salzes gefunden.

Das Mittel aus 2 Analysen war:

				O.
$\dddot{S}$	16,21	=	9,69	3
$\dddot{C}r$	38,64	=	17,75	6
$\dot{K}a$	45,15	=	6,98	2.

Daraus ergiebt sich die Formel:

$$\dot{K}a\,\dddot{S}+\dot{K}a\,\dddot{C}r_2.$$

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass das Natron und Ammoniak ähnliche Verbindungen mit diesen beiden Säuren eingehen können. Diese Doppelsalzverbindungen sind in so fern merkwürdig, als bis jetzt nur sehr wenig Salze mit 2 Säuren bekannt sind.

Eigenthümlich ist die Wirkung der Salpetersäure auf das 2fach-chromsaure Kali; es löst sich nämlich darin leicht mit gelber Farbe auf; erhitzt man hierauf die Lösung zum Kochen, so wird sie dunkelbraunroth, nach dem Erkalten wird die Farbe wieder etwas heller; destillirt man hierauf die Salpetersäure zum grossen Theile ab, so bleibt eine schwarze dicke Flüssigkeit zurück, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigt; erhitzt man diese abermals, so destillirt noch etwas sehr concentrirte Salpetersäure über; zuletzt wird die Masse fest, und nun entwickelt sich eine grosse Menge salpetrige Säure. Diese Reaction lässt sich nur aus der Bildung eines ähnlichen Doppelsalzes erklären, welches durch die Hitze zerlegt wird, wobei sich die Chromsäure wieder des Kali's bemächtigt und die Salpetersäure austreibt, denn ganz auf gleiche Weise verhält sich das 2fach-schwefelsaure-salpetersaure Kali. Es ist mir nicht gelungen, dieses Salz im krystallisirten Zustande zu er-

halten, denn wenn man die Destillation unterbricht, sobald sich die salpetrige Säure zu entwickeln anfängt, und die Masse in Wasser auflöst, so bildet sich 2fach-chromsaures Kali, und in der Mutterlauge bleibt etwas Salpeter.

LVII.
Ueber die Metallsäuren.

Von

FRÉMY.

(Journ. de pharm. et de chim. Janv. 1843.)

In meiner ersten Abhandlung *), welche ich der Academie vorzulesen die Ehre hatte, machte ich eine neue Verbindung des Eisens mit dem Sauerstoffe, die Eisensäure, bekannt; die zweite Abhandlung enthielt die Arbeit über die Zinnsäure; in der dritten theile ich einige neue Eigenschaften der Thonerde, des Zink-, Blei-, Zinn- und Wismuthoxyds mit. Ich glaube, in meinen Untersuchungen über die Zinnsäure dargethan zu haben, dass eine Metallsäure nur dann elektro-negative Eigenschaften annimmt, wenn sie mit Wasser verbunden ist, und dass sie dieselben wiederum verliert, wenn sie wasserfrei wird; ferner, dass ihre Sättigungscapacität sich mit der Menge Wasser, welche sie enthält, sich vergrössert; diese Ansicht findet sich durch die Versuche, welche ich hier mittheilen will, bestätigt.

Alle Chemiker wissen, dass die Thonerde sich mit Leichtigkeit in Kali und Natron löst, aber man hat noch keine feste Verbindung von Thonerde und Alkali analysirt. Die Analyse einer solchen Verbindung schien mir wichtig, sie musste darthun, dass die Thonerde in gewissen Fällen sich wie eine Säure verhält; überdiess weiss man schon, dass die Thonerde in gewissen Mineralien sich als ein Aluminat findet. Es gelang mir, vollkommen krystallisirtes Kalialuminat darzustellen, und ich fand, dass dieses Salz aus 1 Aeq. Thonerde und 1 Aeq. Kali bestand. Dieses Salz ist ein Hydrat und enthält 2 Aeq. Wasser; eben so verhält sich in den neutralen Aluminaten der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3:1.

*) Vgl. dies. Journ. XXII. 446 u. XXVI. 108.

Die Einwirkung, welche die Alkalien bei einer höhern Temperatur auf das Wismuthoxyd ausüben, gestattete mir, das Superoxyd des Wismuths ganz rein darzustellen. Es ist bekannt, dass dieses Oxyd von verschiedenen Chemikern beschrieben worden ist, aber bis jetzt ist dieser Körper noch nicht rein dargestellt worden. Bei einer sehr gut ausgeführten Arbeit machte Jacquelain die Erfahrung, dass das Wismuthoxyd, in einem Silbertiegel mit Alkali erhitzt, sich in ein Superoxyd verwandelt und mit dem Alkali verbindet, aber Jacquelain konnte das Superoxyd des Wismuths nicht für sich erhalten.

Ich habe die Erfahrung gemacht, dass, wenn man Wismuthoxyd mit Natron erhitzt, es Sauerstoff absorbirt und zweifach-wismuthsaures Natron bildet. Wenn man dieses Salz mit einem Alkaliüberschusse kochen lässt, so verliert das Metalloxyd das Hydratwasser und trennt sich vom Alkali, wie es in den schon vorher beschriebenen Versuchen geschah. Dieses hierdurch erhaltene Oxyd ist von brauner Farbe wie das Bleisuperoxyd und kann mit concentrirter Salpetersäure gewaschen werden, ohne sich zu zersetzen. Dieses Oxyd hat nach der Analyse die Formel Bi_2O_4. Die beiden Oxyde des Wismuths haben daher offenbar folgende Formeln: Bi_2O_3, Bi_2O_4. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den Versuchen von Jacquelain und mit der neuesten Arbeit von Regnault *über die spec. Wärme des Wismuths und seiner Verbindungen* überein.

Es bleibt mir noch übrig, von den Versuchen zu sprechen, welche ich mit den Oxyden des Bleies ausgeführt habe.

Das Bleioxyd löst sich in Alkalien und bildet krystallisirende Verbindungen mit den Basen. Aber das Hydrat des Bleioxyds verliert unter dem Einflusse des Alkali's sein Wasser und mit gleicher Leichtigkeit wie die Oxyde des Zinns und Wismuths.

Wenn man also das Hydrat des Bleioxyds mit einer zur Lösung nicht hinlänglichen Quantität Alkali kochen lässt, so bildet sich das Hydrat in wasserfreies Bleioxyd um, das vollkommen krystallisirt ist.

Es ist dasselbe Oxyd, welches Payen erhielt, als er Bleizucker mit Ammoniak behandelte. Dieses Oxyd kann, wie Payen bemerkt hat, seine Farbe verändern, wenn man es in

Menge sehr harter, glänzender und ganz schwarzer Krystalle umbildet. Dieser Körper ist wasserfreies Zinnoxydul.

Dieses Oxyd unterscheidet sich durch die Farbe und Krystallisation von dem Zinnoxyd, welches nach der so merkwürdigen, von Gay-Lussac angegebenen Methode bereitet wird; sie besteht darin, dass man Zinnchlorür mit einem Ueberschusse von Ammoniak kochen lässt. Aber man kann leicht diese beiden Oxyde auf die nämliche Beschaffenheit zurückführen, wenn man in einer Röhre schwarzes, mit Kali bereitetes Zinnoxyd erhitzt, wo es ungefähr bei 200° eine Zerknisterung erleidet, die Krystalle plötzlich zerspringen, ihr Volumen vergrössern, ihre Form verändern und sich in das olivenfarbige Oxyd umwandeln, was in allen Puncten dem auf die Gay-Lussac'sche Art dargestellten Oxyde gleicht. Salzauflösungen haben ebenfalls die Eigenschaft, dem Zinnoxydul schnell das Hydratwasser zu entziehen.

Wenn man einige Augenblicke lang das Hydrat des Zinnoxyduls in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder in Chlorammonium kochen lässt, so verliert das Oxyd das Hydratwasser. Wenn man eine kleine Menge von Zinnoxydul als Hydrat in sehr schwacher Auflösung von Ammoniaksalz suspendirt und verdunsten lässt, so verwandelt sich in dem Augenblicke, wo sich das Salz aus seiner Lösung niederschlägt, das Hydrat in ein Pulver von zinnoberrother Farbe.

Dieser Körper ist ebenfalls Zinnoxydul unter einer neuen isomerischen Form. Man kann es leicht in das Oxyd von Olivenfarbe durch eine mechanische Einwirkung umwandeln, indem man es mit einem harten Körper reibt, wo es unverzüglich die braune Farbe annimmt, welche das wasserfreie Zinnoxydul auszeichnet.

Auf diese Art konnte ich durch die eben beschriebene Methode das Zinnoxydul unter 3 verschiedenen Zuständen erhalten, schwarz, olivenfarbig und roth.

Das Zinnoxydul ist nicht das einzige Oxyd, welches die Eigenschaft besitzt, unter dem Einflusse der Alkalien das Hydratwasser zu verlieren. Wenn man das Hydrat des Wismuthoxyds mit einer alkalischen Lösung kocht, so tritt ein Zeitpunct ein, wo der Niederschlag, welcher anfangs weiss war, sich in eine beträchtliche Menge kleiner gelber Nadeln umwandelt, welche das Oxyd des Wismuths ohne Hydratwasser sind.

Die Einwirkung, welche die Alkalien bei einer höhern Temperatur auf das Wismuthoxyd ausüben, gestattete mir, das Superoxyd des Wismuths ganz rein darzustellen. Es ist bekannt, dass dieses Oxyd von verschiedenen Chemikern beschrieben worden ist, aber bis jetzt ist dieser Körper noch nicht rein dargestellt worden. Bei einer sehr gut ausgeführten Arbeit machte Jacquelain die Erfahrung, dass das Wismuthoxyd, in einem Silbertiegel mit Alkali erhitzt, sich in ein Superoxyd verwandelt und mit dem Alkali verbindet, aber Jacquelain konnte das Superoxyd des Wismuths nicht für sich erhalten.

Ich habe die Erfahrung gemacht, dass, wenn man Wismuthoxyd mit Natron erhitzt, es Sauerstoff absorbirt und zweifach-wismuthsaures Natron bildet. Wenn man dieses Salz mit einem Alkaliüberschusse kochen lässt, so verliert das Metalloxyd das Hydratwasser und trennt sich vom Alkali, wie es in den schon vorher beschriebenen Versuchen geschah. Dieses hierdurch erhaltene Oxyd ist von brauner Farbe wie das Bleisuperoxyd und kann mit concentrirter Salpetersäure gewaschen werden, ohne sich zu zersetzen. Dieses Oxyd hat nach der Analyse die Formel Bi_2O_4. Die beiden Oxyde des Wismuths haben daher offenbar folgende Formeln: Bi_2O_3, Bi_2O_4. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den Versuchen von Jacquelain und mit der neuesten Arbeit von Regnault *über die spec. Wärme des Wismuths und seiner Verbindungen* überein.

Es bleibt mir noch übrig, von den Versuchen zu sprechen, welche ich mit den Oxyden des Bleies ausgeführt habe.

Das Bleioxyd löst sich in Alkalien und bildet krystallisirende Verbindungen mit den Basen. Aber das Hydrat des Bleioxyds verliert unter dem Einflusse des Alkali's sein Wasser und mit gleicher Leichtigkeit wie die Oxyde des Zinns und Wismuths.

Wenn man also das Hydrat des Bleioxyds mit einer zur Lösung nicht hinlänglichen Quantität Alkali kochen lässt, so bildet sich das Hydrat in wasserfreies Bleioxyd um, das vollkommen krystallisirt ist.

Es ist dasselbe Oxyd, welches Payen erhielt, als er Bleizucker mit Ammoniak behandelte. Dieses Oxyd kann, wie Payen bemerkt hat, seine Farbe verändern, wenn man es in

eine höhere Temperatur bringt. Reibung kann ebenfalls diese Umbildung herbeiführen.

Die Auflösung des Bleioxyds in Alkalien lässt bei der Verdunstung Krystalle von Bleioxyd ohne Hydratwasser fallen, welche sich von den vorher genannten durch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich in selbst verdünnteren alkalischen Flüssigkeiten auflösen, unterscheiden.

Die Beobachtungen, welche ich über das Bleioxyd angestellt habe, zeigen also, dass dieses Oxyd sich mit Basen verbindet, wenn es im Hydratzustande ist, dass es aber, ähnlich dem Zinnoxydul, das Hydratwasser verliert unter dem Einflusse selbst der Alkalien, welche es aufgelöst erhalten, und dass es dann krystallisirt und ohne Hydratwasser niederfällt, indem es verschiedene Eigenschaften darbietet, je nach den Umständen, welche seine Fällung herbeiführten.

Es giebt ein Superoxyd des Bleies, welches man gewöhnlich das braune Oxyd nennt und das bisher ganz indifferente Eigenschaften gezeigt hatte; man glaubte bis jetzt, dass dieses Oxyd keine Verbindung eingehen könnte. Alle Chemiker betrachteten jedoch die Mennige als eine Verbindung des Bleisuperoxyds mit Oxyd. Diese Thatsache bewog mich, zu untersuchen, ob das Superoxyd des Bleies sich nicht mit anderen Basen vereinigen könne.

Aus den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen geht hervor, dass das Bleisuperoxyd eine wahre Säure ist, welche sich mit allen Basen zur Bildung von Salzen bestimmter Zusammensetzung verbindet, welche öfters krystallisiren und zur allgemeinen Formel PbO_2, MO haben.

Ich schlage daher vor, der zweiten Verbindung des Bleies mit dem Sauerstoffe den Namen *Bleisäure* zu geben, indem man den Namen *Plombite* für die Salze, welche aus der Vereinigung des Bleioxyds mit den Metalloxyden entstehen, beibehält, um sie von den Plombaten zu unterscheiden, welche aus der Verbindung des Bleisuperoxyds mit den Basen hervorgehen.

Die Plombate lassen sich alle auf trocknem Wege bereiten. Man erhält das bleisaure Natron und Kali, indem man Bleisuperoxyd im Silbertiegel mit überschüssigem Alkali erhitzt. Man behandelt die Masse mit Wasser. Die Flüssigkeit setzt bei der Verdunstung vollkommen ausgebildete Krystalle von

Nachricht von der Stiftung eines „Deutschen Vereins für Heilwissenschaft.“

Die Unterzeichneten, von der Ueberzeugung geleitet, dass die bestehenden ärztlichen Gesellschaften und Vereine die Gründung einer grössern, weit umfassendere wissenschaftliche Zwecke erstrebenden Gesellschaft keineswegs überflüssig machen, sind zusammengetreten und haben sich über die Stiftung eines Vereins unter der obigen Benennung geeinigt, welche durch die Tendenz desselben, weit über die Grenzen einer Stadt oder eines Landes hinauszuwirken, gerechtfertigt ist, und haben des Königs Majestät mittelst Allerhöchster Cabinetsordre, datirt Benrath den 31. August c., die entworfenen Statuten zu genehmigen, so wie dem Vereine die Rechte einer moralischen Person in Hinsicht auf Erwerbung von Grundstücken und Capitalien zu verleihen geruht, und des Hrn. Staatsministers Dr. Eichhorn Excellenz in dem Rescripte vom 22. Oct. c. dem Vereine Ihre lebhafteste Theilnahme für seine Zwecke zugesichert. Letztere ergeben sich aus dem hier beifolgenden Auszuge aus den Statuten des Vereins für Deutsche Heilwissenschaft vom 20. Juni 1842. Mit dem Wunsche, dass die Zwecke desselben in möglichst grösster Ausdehnung zum Besten der Wissenschaft durch vielseitige Theilnahme gefördert werden möchten, laden die Unterzeichneten nunmehr jeden Arzt oder Wundarzt, oder nichtärztlichen Freund der Heilwissenschaft aller Orten ein, durch Einzahlung von vier Thalern preuss. Cour. jährlichen Beitrags sich zum Mitgliede des Vereins zu constituiren und dadurch dessen Wirksamkeit zu unterstützen. Jeder der unterzeichneten Ausschuss-Mitglieder, namentlich der Vorstand, ist gern bereit, den Beitrag (s. §. 3 des Auszuges) gegen Quittung in Empfang zu nehmen, und wird die Uebersendung des Diploms als Mitglied dagegen unverzüglich erfolgen.

Berlin, den 6. Dec. 1842.

Des Deutschen Vereins für Heilwissenschaft Vorstand:

Link, Hecker, Casper,

Vorsitzender. erster Secretair. zweiter Secretair.

Ausschussmitglieder:

Barez. Böhm. Busch. Dieffenbach. Ehrenberg. Froriep. Grimm. Gurlt. Hauck. Hertwig. Horn. Jüngken. Klug. Kothe. Mitscherlich I. Mitscherlich II. J. Müller. Romberg. Schlemm. Schönlein. Schultz. v. Stosch. Troschel. Trüstedt. Wagner. Wolff.

LVIII.

Analyse eines fossilen Harzes aus der Gegend von Bucaramangà (im südlichen Amerika).

Von

BOUSSINGAULT.

(Ann. de chim. et de phys. Dec. 1842. p. 507.)

Dieses Harz ist in beträchtlicher Menge in einer goldhaltigen Alluvion angetroffen worden, die zu Giron bei Bucaramangà in der Provinz Soccoro, welche zu Neu-Granada gehört, ausgebeutet wird.

Die Probe, welche ich besass, erhielt ich von Dr. Eloz Valenzuela, der sie von einem gegen 12 Kilogr. schweren Stücke losgemacht hatte.

Das fossile Harz von Giron ist blassgelb und durchscheinend; es schmilzt leicht und brennt mit wenig russender Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen.

Durch Reiben wird das Harz stark elektrisch; es ist unlöslich in Alkohol; in Aether gebracht, schwillt es auf und wird undurchsichtig. Sein spec. Gew. ist etwas höher als das des Wassers.

Durch sein Aeusseres und seine Eigenschaften kann man das Harz von Giron mit gewissen Arten von Bernstein verwechseln, aber beim Destilliren habe ich nie Bernsteinsäure erhalten können.

Die Analyse, mit Kupferoxyd und einem Strome von Sauerstoffgas ausgeführt, gab mir folgende Resultate:

0,300 Harz gaben = 0,910 Kohlensäure u. 0,293 Wasser, d. i.

Kohlenstoff	82,7
Wasserstoff	10,8
Sauerstoff	6,5
	100,0.

Jedes Vereinsmitglied hat das Recht, keins aber die Verpflichtung, in einer Monatssitzung eine von ihm oder einem andern Mitgliede verfasste Abhandlung zum Vortrag zu bringen, welche dazu vorher dem Vorsitzenden eingesandt worden sein muss, dem dann die Einordnung überlassen bleibt. Auswärtige Mitglieder senden ihre vorzutragenden Arbeiten an den Vorstand oder eins der hiesigen Mitglieder ein. Auch freie mündliche Vorträge der Anwesenden sind in den Sitzungen gestattet. Die vorgetragenen schriftlichen Arbeiten verbleiben ihrem Verf., oder werden in die Denkschriften des Vereins aufgenommen. Ueber die Aufnahme entscheidet die betreffende Vereins-Section.

§. 7. Der Verein disponirt über die ihm zu Gebote stehenden Geldmittel, nach Abzug der nöthigen Verwaltungskosten, zur Förderung der Wissenschaft auf folgende Weise:

a) *Preisfragen.* Der Verein wird, wo möglich alljährlich, mindestens zwei Preise aussetzen, einen kleinern und einen grössern. Der kleinere, sich beschränkend auf die Anforderung einer Reihe von Versuchen u. dgl., soll nicht unter 50 Thalern, der grössere, betreffend die Erforschung einer allgemeinen wissenschaftlichen Frage, nicht unter 200 Thalern betragen. Wenn die Fonds es gestatten, können grössere und mehrere Preise ausgesetzt werden. Die Preisfragen werden durch absolute Stimmenmehrheit festgestellt und den Mitgliedern durch die öffentlichen Blätter bekannt gemacht. Preisrichter ist die betreffende Section des Ausschusses, welcher der Vorsitzende noch 3 Vereinsmitglieder nach seiner Wahl zugesellt. Die Mitglieder derjenigen Sectionen, die die resp. Preisaufgaben gestellt, sind von der Concurrenz um den Preis ausgeschlossen.

b) *Versuche und Untersuchungen.* Nach Maassgabe seiner Fonds wird der Verein wichtige Versuche und Untersuchungen aus dem Gesammtgebiete der Heilwissenschaft durch Geldmittel unterstützen. Der Verein behält sich das Recht vor, die betreffenden Arbeiten in seine Denkschriften aufzunehmen.

c) *Herausgabe grösserer Werke.* So weit die ihm zu Gebote stehenden Mittel es gestatten, wird der Verein die Herausgabe kostspieliger, für die Wissenschaft wichtiger Werke unterstützen, die ohne eine solche Unterstützung keinen Verleger finden sollten.

d) *Wissenschaftliche Reisen.* Um das Studium der noch weniger gründlich erforschten Epidemien, Epizootien und endemischen Krankheiten zu fördern, wird der Verein nach Maassgabe seiner Fonds und nach Verhältniss der vorliegenden Umstände theils Reiseunterstützungen bewilligen, theils die gesammten Kosten einer auf jenes Studium hingerichteten wissenschaftlichen Reise tragen. Ein Gleiches findet statt in Beziehung

Auszug aus den Statuten des Deutschen Vereins für Heilwissenschaft.

§. 1. Der Zweck des Vereins ist Förderung der gesammten wissenschaftlichen Heilkunde, mit Benutzung von Geldmitteln.

§. 2. Jeder Arzt und Wundarzt im gesammten deutschen Vaterlande wie im Auslande, selbst jeder nicht-ärztliche Freund der Heilkunde, dem der Zweck des Vereins als ein Zeitbedürfniss erscheint, kann demselben als Mitglied beitreten.

§. 3. Zur Erlangung der Mitgliedschaft bedarf es der Einzahlung eines Beitrages von 4 Thalern preuss. Cour., die alljährlich, am 1. Juli, zu leisten ist. Wer diesen Beitrag kostenfrei an den Verein eingesandt hat, wird mit seinem vollständigen Charakter in die Verzeichnisse der Mitglieder des Vereins für das laufende Jahr eingetragen.

Auf Grund des einmal gezahlten Beitrages erhält der Einzahlende das Diplom als Mitglied des Vereins.

§. 4. Der Vorstand des Vereins besteht aus einem Vorsitzenden und zwei Secretairen. Der Vorsitzende wird jährlich von dem permanenten Ausschusse durch absolute Stimmenmehrheit neu erwählt, und der abgetretene Vorsitzende ist für das nächste Jahr nicht wieder wählbar.

Alljährlich scheidet der erste Secretair aus und der zweite Secretair tritt an dessen Stelle. Die Secretaire werden gleichfalls aus dem Ausschusse durch absolute Stimmenmehrheit gewählt. Für die Wiederwählbarkeit der Secretaire gelten dieselben Bestimmungen wie für den Vorsitzenden.

Der Ausschuss ergänzt sich selbst durch Wahl aus den Mitgliedern des Vereins durch absolute Stimmenmehrheit.

In Beziehung auf seine Arbeiten theilt sich der Ausschuss in 8 Sectionen, nach den Hauptfächern der Wissenschaft: in eine 1) anatomisch-physiologische, 2) medicinische, 3) chirurgische, 4) geburtshülfliche, 5) pharmakologisch-chemische, 6) forensisch-policeiliche, 7) historische und literatur-historische und 8) veterinärische Section.

Jede Veränderung im Vorstande und Ausschusse wird durch die öffentlichen Blätter zur Kenntniss der Mitglieder gebracht.

§. 5. Für die Verwaltung der Fonds des Vereins bestimmt der Ausschuss eine Commission aus seinen Mitgliedern, welche sich einen Rechnungsführer erwählt.

§. 6. Am letzten Montage jedes Monats, oder, wenn derselbe auf einen Festtag fällt, am vorletzten Montage Abends, hält der Verein seine gewöhnlichen Sitzungen.

Aus den Sitzungsprotokollen werden nach jeder Versammlung Auszüge durch die öffentlichen Blätter zur Kenntniss der auswärtigen Mitglieder gebracht.

Jedes Vereinsmitglied hat das Recht, keins aber die Verpflichtung, in einer Monatssitzung eine von ihm oder einem andern Mitgliede verfasste Abhandlung zum Vortrag zu bringen, welche dazu vorher dem Vorsitzenden eingesandt worden sein muss, dem dann die Einordnung überlassen bleibt. Auswärtige Mitglieder senden ihre vorzutragenden Arbeiten an den Vorstand oder eins der hiesigen Mitglieder ein. Auch freie mündliche Vorträge der Anwesenden sind in den Sitzungen gestattet. Die vorgetragenen schriftlichen Arbeiten verbleiben ihrem Verf., oder werden in die Denkschriften des Vereins aufgenommen. Ueber die Aufnahme entscheidet die betreffende Vereins-Section.

§. 7. Der Verein disponirt über die ihm zu Gebote stehenden Geldmittel, nach Abzug der nöthigen Verwaltungskosten, zur Förderung der Wissenschaft auf folgende Weise:

a) *Preisfragen.* Der Verein wird, wo möglich alljährlich, mindestens zwei Preise aussetzen, einen kleinern und einen grössern. Der kleinere, sich beschränkend auf die Anforderung einer Reihe von Versuchen u. dgl., soll nicht unter 50 Thalern, der grössere, betreffend die Erforschung einer allgemeinen wissenschaftlichen Frage, nicht unter 200 Thalern betragen. Wenn die Fonds es gestatten, können grössere und mehrere Preise ausgesetzt werden. Die Preisfragen werden durch absolute Stimmenmehrheit festgestellt und den Mitgliedern durch die öffentlichen Blätter bekannt gemacht. Preisrichter ist die betreffende Section des Ausschusses, welcher der Vorsitzende noch 3 Vereinsmitglieder nach seiner Wahl zugesellt. Die Mitglieder derjenigen Sectionen, die die resp. Preisaufgaben gestellt, sind von der Concurrenz um den Preis ausgeschlossen.

b) *Versuche und Untersuchungen.* Nach Maassgabe seiner Fonds wird der Verein wichtige Versuche und Untersuchungen aus dem Gesammtgebiete der Heilwissenschaft durch Geldmittel unterstützen. Der Verein behält sich das Recht vor, die betreffenden Arbeiten in seine Denkschriften aufzunehmen.

c) *Herausgabe grösserer Werke.* So weit die ihm zu Gebote stehenden Mittel es gestatten, wird der Verein die Herausgabe kostspieliger, für die Wissenschaft wichtiger Werke unterstützen, die ohne eine solche Unterstützung keinen Verleger finden sollten.

d) *Wissenschaftliche Reisen.* Um das Studium der noch weniger gründlich erforschten Epidemien, Epizootien und endemischen Krankheiten zu fördern, wird der Verein nach Maassgabe seiner Fonds und nach Verhältniss der vorliegenden Umstände theils Reiseunterstützungen bewilligen, theils die gesammten Kosten einer auf jenes Studium hingerichteten wissenschaftlichen Reise tragen. Ein Gleiches findet statt in Beziehung

auf andere wissenschaftliche Zwecke. Sämmtliche Berichte der Reisenden sind Eigenthum des Vereins, und derselbe behält sich das Recht vor, diese Berichte in seine Denkschriften aufzunehmen.

e) *Denkschriften.* Der Verein wird durch die Herausgabe von Denkschriften dem wissenschaftlichen Publicum einen äussern Beweis von seiner Wirksamkeit geben. Dieselben erscheinen auf Kosten des Vereins, in der Regel alljährlich, in einem Quartbande, welcher jedesmal, nach Maassgabe der Wirksamkeit des Vereins, enthalten wird:

1) die alphabetische Liste sämmtlicher Mitglieder aus dem letztverflossenen Jahre;

2) den Rechenschaftsbericht über die Cassenverwaltung, für die Mitglieder;

3) die Protokolle oder Protokollauszüge der monatlichen Sitzungen, worin aber jedenfalls sämmtliche vorgetragene Arbeiten mit den Namen ihrer Verfasser summarisch genannt werden;

4) die zur Aufnahme schon früher bestimmten Abhandlungen (§. 6 u. 7. *b*);

5) die dazu bestimmten gekrönten Preisschriften (§. 7. *a*);

6) die Berichte von Reisen, die durch Vereinsmittel gefördert worden (§. 7. *d*).

Für die Herausgabe der Denkschriften wird ein Redacteur vom Ausschusse durch absolute Stimmenmehrheit gewählt, der auch für jeden folgenden Band wieder wählbar ist.

Jedes Vereinsmitglied erhält gleich nach Erscheinen eines Bandes der Denkschriften denselben zugesandt. Später eintretende Mitglieder können auf ihren Wunsch die früher erschienenen Bände gegen Entrichtung der Druckkosten erhalten. In den Buchhandel gelangen die Vereins-Denkschriften nicht.

§. 9. Die Statuten können in ihren Grundzügen, nämlich darin, dass Jeder durch seinen Beitrag die Mitgliedschaft des Vereins erwerben kann und dass die Gesammtbeiträge zu heilwissenschaftlichen Zwecken verwandt werden sollen, gar nicht, und sonst erst nach 3 Jahren, und dann nur durch absolute Stimmenmehrheit der sämmtlichen Mitglieder des Ausschusses abgeändert werden.

Berlin, den 20. Juni 1842.

LIX.

Ueber die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure.

Von
H. REINSCH.

Dieser Gegenstand ist schon von mehreren Chemikern, in der neuesten Zeit noch von Schönbein und Buchner j., untersucht worden, ohne jedoch denselben vollkommen aufzuklären. Als ich vor einiger Zeit Phosphorsäure in einem langhalsigen Kolben bereitete, welchen ich mit einer Gasentbindungsröhre, die unter Wasser mündete, versehen hatte, und die Säure schon eine ziemliche Concentration erlangt hatte, entwickelte sich gegen das Ende der Operation mit einer Art Explosion plötzlich eine grosse Menge Stickoxydgas, und hierauf war die zurückbleibende Phosphorsäure fast vollkommen frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffes. Diess rief mir die interessante Beobachtung Rose's (s. d. Journal B. XX. S. 485) über die Bildung und Zersetzung des schwefelsauren Stickoxyds in's Gedächtniss und brachte mich auf die Vermuthung, dass bei der Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure eine ähnliche Verbindung dieses Gases mit der Phosphorsäure gebildet werde; denn wie anders konnte diese Explosion erklärt werden, als dass das phosphorsaure Stickstoffoxyd bis zu einer gewissen Concentration der Säure bestehen könne, dieses sich aber bei stärkerer Concentration plötzlich zersetze, weil die Phosphorsäure nicht wie die Schwefelsäure flüchtig ist, sich also auch keine flüchtige Verbindung beider Stoffe bilden kann?

Die nachfolgende Untersuchung ist ganz geeignet, obige Ansicht zu bestätigen. Schönbein sagt in seiner Abhandlung*), dass man allgemein anzunehmen scheine, dass der Phosphor durch Salpetersäure sogleich auf das Maximum seiner Oxydation gebracht werde, was ich kaum glaube, da es gewiss ist, dass jeder Körper, welcher mehrere Oxydationsstufen mit dem Sauerstoffe einzugehen fähig ist, bei der Oxydation niemals

*) Dies. Journ. XVI. 121.

sondern war fast ganz weiss geworden. Aus diesem Versuche ergiebt sich demnach, dass bei abgeschlossener Luft die Oxydation des Phosphors auch bei niedriger Temperatur fortschreitet, sich dabei die eigenthümliche blaue Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxyd (nach Fritzsche's Untersuchung wasserfreie salpetrige Säure?) bildet, während sich reines Stickoxydgas entwickelt.

Das eigenthümliche Verhalten des Phosphors, beim Zutritte der Luft während niedriger Temperatur nur schwach von Salpetersäure angegriffen zu werden, scheint mit der Oxydation desselben in Verbindung zu stehen, ähnlich wie das Eisen (im sogenannten passiven Zustande) seine Unauflöslichkeit in concentrirter Salpetersäure auch einer sehr dünnen Oxydschicht verdankt; ein anderer Grund möchte noch der sein, dass sich die entwickelnde salpetrige Säure durch den Einfluss der Luft immer sogleich wieder in Salpetersäure verwandelt, die Oxydation der Körper aber nach den wichtigen Untersuchungen von Millon *(s. Poggend. Ann. Bd. LVII. S. 281)* von der salpetrigen Säure abhängt.

Die Ueberziehung des Phosphors mit einer dünnen Oxydschicht lässt sich sehr schnell bewerkstelligen, wenn man das offene Gläschen dem Einflusse der Sonnenstrahlen aussetzt.

3) 1 Theil Phosphor wurde mit 6 Th. reiner Salpetersäure in einem ähnlichen, mit Gasentwickelungsröhre versehenen Kölbchen übergossen und hierauf zum Kochen erhitzt. Die Einwirkung der Säure war sehr lebhaft, so dass sie öfters überzusteigen drohte; das sich dabei reichlich entwickelnde Gas wurde unter Wasser aufgefangen und mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Berührung gebracht. Es wurde davon nur der vierte Theil absorbirt und die Lösung schwach braun gefärbt; daraus geht hervor, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor bei niedriger Temperatur eine ganz andere sei als bei höherer, denn aus dem Versuche unter 2) hat sich ergeben, dass bei einer Temperatur von +3 bis +7° R. reines Stickstoffoxydgas entwickelt werde, während sich bei einer Temperatur, welche sich der Kochhitze des Wassers nähert, ein Gas entwickelt, das nur zum vierten Theile von schwefelsaurer Eisenoxydullösung absorbirt wurde. Das rückständige Gas war keinesweges Stickstoffoxydul, wie ich vermuthet hatte, son-

während 3 Wochen hatte sich kein einziges Luftbläschen mehr gebildet; daraus ergiebt sich, dass der Phosphor bei niedriger Temperatur unter Zutritt der Luft von Salpetersäure kaum oxydirt wird. Bemerken muss ich noch, dass sich bei diesem Versuche die Säure auch nicht im Geringsten gefärbt und sich der Phosphor mit einer feinen Oxydschicht überzogen hatte.

2) 1 Th. Phosphor wurde, ganz wie im vorigen Versuche, mit Alkohol behandelt und mit 6 Theilen reiner Salpetersäure von der angegebenen Concentration in einem ähnlichen Kölbchen übergossen, welches sogleich mit einem luftdicht schliessenden Korke und einer Gasentbindungsröhre versehen wurde, die in einen pneumatischen, mit Wasser gefüllten Apparat tauchte. Während der ersten Nacht hatten sich sehr viele Bläschen gebildet und die Flüssigkeit hatte eine grünliche Farbe angenommen, während der von der Flüssigkeit nicht erfüllte Theil des Kölbchens mit rothen Dämpfen angefüllt war; ich stürzte nun über die Gasentwickelungsröhre ein mit Wasser gefülltes Fläschchen, um das sich entwickelnde Gas aufzufangen. Die Einwirkung der Säure auf den Phosphor wurde immer lebhafter, binnen 8 Stunden war etwas mehr als 1 Cubikzoll Gas entwickelt worden. Das mit Gas angefüllte Fläschchen wurde in eine Lösung von Eisenvitriol gebracht; nach Verlauf von einigen Stunden war das Gas bis auf eine kleine Luftblase absorbirt worden, während sich die Lösung dunkelbraun gefärbt hatte, es bestand demnach aus reinem Stickstoffoxyd. Während der zweiten Nacht hatte sich die Säure schön blau gefärbt, die Gasentwickelung hatte noch zugenommen, so dass am andern Tage in derselben Zeit 1½ Cubikzoll reines Stickstoffoxydgas aufgefangen werden konnten. Die Oxydation dauerte gegen 14 Tage unter beständiger Gasentwickelung fort, ohne dass die Säure ihre blaue Färbung verloren hatte; allein an einem Tage waren die Sonnenstrahlen auf das Kölbchen gefallen, wodurch die Gasentwickelung etwas vermehrt worden war, während sie in der Nacht geringer wurde, wodurch Wasser in das Kölbchen gezogen wurde; dadurch war die Säure mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt worden und hatte ihre blaue Färbung verloren, dennoch ging die Gasentwickelung, jedoch bedeutend schwächer als früher, fort. Der Phosphor hatte dabei keine gelblich-rothe Farbe angenommen,

die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt; dabei entwickelten sich viele weisse Dämpfe von phosphoriger Säure und nur sehr wenig Stickstoffgas. Lässt man die Dämpfe aus der Röhre in die Luft streichen, so leuchten dieselben, sie enthalten aber keineswegs Phosphorwasserstoffgas, wie Einige der Meinung waren, sondern phosphorige Säure mit mechanisch fortgerissenem Phosphordampfe, was sich leicht daran erkennen lässt, dass sich, wenn die Röhre unter Wasser gebracht wurde, eine Menge feiner Phosphorflöckchen abschieden. Nachdem die Flüssigkeit ½ Stunde gekocht hatte, war der Phosphor fast noch gar nicht angegriffen worden.

Schlussfolgerungen.

1) Der Phosphor wird bei Zutritt der atmosphärischen Luft und bei niedriger Temperatur von Salpetersäure nur wenig angegriffen, indem er sich mit einer Schicht Oxyd überzieht.

2) Bei Abschluss der atmosphärischen Luft und niedriger Temperatur entwickelt sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor reines Stickstoffoxydgas und die Salpetersäure färbt sich blau, die Oxydation schreitet fort, ohne dass sich der Phosphor mit Oxyd überzieht.

3) Die kochende Salpetersäure wirkt bei abgeschlossener Luft so auf den Phosphor, dass sich auch das entwickelnde Stickstoffoxyd fast vollkommen in Sauerstoff, welcher von dem Phosphor aufgenommen wird, und in Stickgas zersetzt.

4) Bei Mitwirkung der atmosphärischen Luft während der Oxydation des Phosphors durch kochende Salpetersäure wird das Stickstoffoxydgas nicht zersetzt, sondern die Atmosphäre giebt einen Theil Sauerstoff zur Oxydation des Phosphors her und verwandelt jenes Gas in salpetrige Säure.

5) Eine mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Salpetersäure wirkt auf den Phosphor bei Kochhitze nur sehr schwach ein, es bildet sich dabei kein Phosphorwasserstoffgas.

dern reines Stickgas. Da sich bei niedriger Temperatur eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd bildet, so ist diese bei höherer Temperatur vermieden und es entsteht durch Zersetzung des Stickstoffoxyds, welches seinen ganzen Sauerstoff an den Phosphor abgiebt, Phosphorsäure; ein anderer Theil Stickoxydgas verbindet sich mit der Phosphorsäure zu phosphorsaurem Stickoxyd und ein geringer Theil desselben entweicht endlich mit dem sich bildenden Stickgase.

4) 1 Theil Phosphor wurde nach und nach in 6 Th. kochende reine Salpetersäure, welche sich in einer sehr geräumigen tubulirten Retorte befand, eingetragen; der Hals der Retorte mündete in eine nicht dicht schliessende Vorlage, so dass die atmosphärische Luft ungehindert zuströmen konnte; der Tubulus der Retorte war nur ganz locker mit einem eckigen Glasstöpsel verschlossen, so dass auch durch diesen die Luft auf die Säure wirken konnte. Es entwickelten sich dabei fortwährend rothe Dämpfe, welche sich in dem Halse des Kolbens verdichteten und eine dunkelblaue Flüssigkeit bildeten. Die Oxydation des Phosphors geht auf diese Weise viel schneller von Statten als bei abgeschlossener atmosphärischer Luft. Aus der grossen Menge sich bildender salpetriger Säure ergiebt sich hinlänglich, dass hierbei eine grosse Menge Stickstoffoxyd entwickelt werden müsse, es wirkt deshalb hier der atmosphärische Sauerstoff mit ein, welcher von der kochenden Säure immer absorbirt wird und die Oxydation des Phosphors zugleich mit befördert, nur bei abgeschlossener Luft scheint der Phosphor zersetzend auf das Stickoxydgas einzuwirken. Die Bereitung der Phosphorsäure aus Phosphor und Salpetersäure wird sich demnach auf die eben angegebene Weise am vortheilhaftesten bewerkstelligen lassen.

Da gegen das Ende der Operation gewöhnlich ein Punct eintritt, wo sich das Stickstoffoxydgas in grosser Menge entwickelt, so versuchte ich, ob aus der concentrirten Säure, bevor jene Entwickelung eintritt, vielleicht eine krystallinische Verbindung der Phosphorsäure mit dem Stickstoffoxydgas durch Abkühlung erhalten werden könnte, allein selbst durch eine 8stündige Abkühlung bei —20° R. blieb die Phosphorsäure sirupartig.

5) 1 Th. Phosphor wurde mit 6 Th. reiner, zuvor mit eben so viel Wasser verdünnter Salpetersäure übergossen und

wie es immer bei der Schwefelsäure geschieht, bläulich, sondern eher etwas dunkelgelb. Nachdem die Säure kein Gas mehr zu absorbiren schien, kühlte ich die Röhre bis zu —20°R. ab; die Säure wurde dabei fest, ohne jedoch eine Spur von Krystallisation wahrnehmen zu lassen. Nachdem die Röhre aus dem Abkühlungsapparate herausgenommen worden war, wurde die Säure wieder flüssig und senkte sich in die Kniee der Röhre. Nach Verfluss einer halben Stunde waren in der Flüssigkeit feine Krystallnadeln entstanden, und nach 2 Stunden war die ganze Flüssigkeit bei einer Temperatur von +6°R. zu einem Gewebe feiner Prismen erstarrt, welche bei gelinder Erwärmung sogleich schmolzen, sich aber bei der Abkühlung wieder bildeten. Ein Tropfen von den geschmolzenen Krystallen in Wasser gebracht, löste sich unter reichlicher Stickoxydgas-Entwikkelung darin auf. Schwefelsaure Eisenoxydullösung wurde davon sogleich schwarzbraun gefärbt. Diese krystallinische Verbindung war demnach nichts Anderes als phosphorsaures Stickstoffoxyd. Ich brachte hierauf einige Tropfen Wasser in die Röhre und erwärmte die Säure schwach, so dass sie sich mit dem Wasser vermischte; es schieden sich daraus während der Nacht lange Krystallnadeln ab, die sich auch trotz der Einwirkung der Luft über 14 Tage lang erhielten und sich nach Verlauf dieser Zeit auch noch als eine Verbindung von Stickoxyd mit Phosphorsäure erwiesen. Bei stärkerer Erhitzung werden sie sogleich in Stickoxydgas und Phosphorsäure zerlegt. Um das Verhalten der festen Phosphorsäure gegen Stickoxyd kennen zu lernen, liess ich das Gas über frisch geschmolzene, zu Pulver zerriebene Phosphorsäure streichen; es wurde jedoch dabei nur sehr wenig Gas absorbirt, da sich die Krystalle, nachdem das Gas über 2 Stunden lang über dieselben geleitet worden war, ohne Gasentwickelung in Wasser lösten, ob sie gleich, wie durch Eisenvitriollösung erkannt wurde, stickstoffoxydhaltig waren.

Wahrscheinlicher ist es, eine Verbindung von wasserfreier Phosphorsäure mit Stickoxyd zu erhalten; leider konnte ich die Versuche darüber nicht anstellen, da mir keine solche Säure zu Gebote stand.

LX.

Ueber die Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Säuren.

Von

H. REINSCH.

Bekanntlich hat H. Rose *) zuerst eine Verbindung des Stickstoffoxyds mit wasserfreier Schwefelsäure dargestellt, welche er ganz nach Art der schwefelsauren Salze, worin die Basis $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoffgehalte der Säure beträgt, zusammengesetzt fand. Später gelang es A. Rose **), dieselbe Verbindung durch Hindurchleiten von Stickoxydgas durch Schwefelsäurehydrat darzustellen und dadurch die bisherige Ansicht, als ob die zuweilen bei Bildung der Schwefelsäure sich erzeugenden Krystalle eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure seien, als unrichtig zu widerlegen. Es lag nun nahe, dass sich das Stickstoffoxydgas auch mit anderen Säuren, zumal mit solchen, welche eine grosse Verwandtschaft zu dem Wasser haben, verbinden werde, und ich suchte deshalb einige solche Verbindungen darzustellen.

Aus meiner Abhandlung über die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure hat sich mit ziemlicher Gewissheit ergeben, dass eine phosphorsaure Stickstoffoxydverbindung bestehe, jedoch war es mir nicht möglich, diese im isolirten Zustande darzustellen. Da ich aber die Beobachtung gemacht hatte, dass sich das schwefelsaure Stickstoffoxyd binnen wenigen Minuten bildet, wenn man durch eine Glasröhre, welche mit concentrirter Schwefelsäure ausgespült worden war, Stickstoffoxydgas streichen lässt, indem sich die Röhre dann sogleich mit einer weissen Krystallrinde bedeckt, so brachte ich in eine $1\frac{1}{2}$ Linien im Durchmesser haltende, einige Male knieförmig gebogene Glasröhre etwas sirupdicke reine Phosphorsäure und liess hierauf ein Zeit lang Stickstoffoxydgas hindurchstreichen. Dabei nahm die Säure sehr an Consistenz zu, so dass sie nach und nach an den Wänden der Röhre anhing, jedoch färbte sie sich nicht,

*) Dies. Journ. XVIII. 248.

**) Ebendas. XX. 485.

wie es immer bei der Schwefelsäure geschieht, bläulich, sondern eher etwas dunkelgelb. Nachdem die Säure kein Gas mehr zu absorbiren schien, kühlte ich die Röhre bis zu —20° R. ab; die Säure wurde dabei fest, ohne jedoch eine Spur von Krystallisation wahrnehmen zu lassen. Nachdem die Röhre aus dem Abkühlungsapparate herausgenommen worden war, wurde die Säure wieder flüssig und senkte sich in die Kniee der Röhre. Nach Verfluss einer halben Stunde waren in der Flüssigkeit feine Krystallnadeln entstanden, und nach 2 Stunden war die ganze Flüssigkeit bei einer Temperatur von +6° R. zu einem Gewebe feiner Prismen erstarrt, welche bei gelinder Erwärmung sogleich schmolzen, sich aber bei der Abkühlung wieder bildeten. Ein Tropfen von den geschmolzenen Krystallen in Wasser gebracht, löste sich unter reichlicher Stickoxydgas-Entwikkelung darin auf. Schwefelsaure Eisenoxydullösung wurde davon sogleich schwarzbraun gefärbt. Diese krystallinische Verbindung war demnach nichts Anderes als phosphorsaures Stickstoffoxyd. Ich brachte hierauf einige Tropfen Wasser in die Röhre und erwärmte die Säure schwach, so dass sie sich mit dem Wasser vermischte; es schieden sich daraus während der Nacht lange Krystallnadeln ab, die sich auch trotz der Einwirkung der Luft über 14 Tage lang erhielten und sich nach Verlauf dieser Zeit auch noch als eine Verbindung von Stickoxyd mit Phosphorsäure erwiesen. Bei stärkerer Erhitzung werden sie sogleich in Stickoxydgas und Phosphorsäure zerlegt. Um das Verhalten der festen Phosphorsäure gegen Stickoxyd kennen zu lernen, liess ich das Gas über frisch geschmolzene, zu Pulver zerriebene Phosphorsäure streichen; es wurde jedoch dabei nur sehr wenig Gas absorbirt, da sich die Krystalle, nachdem das Gas über 2 Stunden lang über dieselben geleitet worden war, ohne Gasentwickelung in Wasser lösten, ob sie gleich, wie durch Eisenvitriollösung erkannt wurde, stickstoffoxydhaltig waren.

Wahrscheinlicher ist es, eine Verbindung von wasserfreier Phosphorsäure mit Stickoxyd zu erhalten; leider konnte ich die Versuche darüber nicht anstellen, da mir keine solche Säure zu Gebote stand.

Stickstoffoxyd und Arseniksäure.

An die Phosphorsäure reiht sich ganz natürlich die Arseniksäure an, es war mir deshalb wichtig, auch deren Verhalten gegen das Stickoxydgas kennen zu lernen. Ich bereitete mir zu diesem Zwecke Arseniksäure und machte dabei einige Beobachtungen, die in den gebräuchlichen Lehrbüchern der Chemie nicht angegeben sind, welche ich mir deshalb zu bemerken erlaube. Als ich nämlich die fertige Arseniksäure bis zu einer ziemlichen Concentration eingedampft hatte, schieden sich Krystalle wieder ab, während doch die Arseniksäure nur durch langsames Zerfliessen an der Luft in Krystalle übergehen soll; als ich eine solche Krystallrinde in einer Glasröhre erhitzte, entwickelte sich noch etwas Salpetersäure, hierauf schmolz sie zu einer klaren Flüssigkeit und verwandelte sich nach einiger Zeit plötzlich in eine feste Masse, welche nach einigen Augenblicken, ähnlich wie schwefelsaures Kali, verknisterte. Diese Säure löste sich schnell und vollkommen in Wasser auf. Das abweichende Verhalten brachte mich auf die Vermuthung, dass die angewandte arsenige Säure vielleicht mit Gips oder irgend einer andern mineralischen Substanz vermengt sei; ich brachte daher eine Probe von dem weissen Arsenik in ein Kölbchen und sublimirte ihn über der Weingeistlampe; nachdem sich ungefähr $\frac{2}{3}$ davon verflüchtigt hatten, blieb eine weisse geschmolzene Masse zurück, die sich bei fortwährender Hitze nicht mehr verflüchtigte. Nach der Abkühlung des Kölbchens schlug ich den Boden ab und fand eine zum Theil krystallinische glasartige, halb emailartige Masse, welche ich dem Ansehen nach sogleich für arsenige Säure hielt, als welche sie sich bei stärkerem Erhitzen auch in der That erwies. Daraus scheint sich zu ergeben, dass der käufliche weisse Arsenik aus einer Mischung von einer flüchtigern und einer weniger flüchtigen Säure bestehe. Es schienen überhaupt bei den Arseniksäuren ähnliche isomerische Verhältnisse wie bei den Phosphorsäuren stattzufinden, die gewiss der Untersuchung würdig wären. Doch, um zu unserer Stickstoffoxydverbindung zurückzukehren, bemerke ich nur, dass, nachdem ich die Säure nach dem Schmelzen, abermaligem Auflösen in Wasser und Abdampfen bis zu einem dicken Sirup in eine knieförmig gebogene, an

ihrem Ende in eine Kugel ausgeblasene Röhre, wie in nachstehender Figur, so gefüllt hatte, dass sie den Raum von *a*—*b*

ausfüllte, und Stickstoffoxyd hindurchstreichen liess, sich die Säure bald trübte, ein weisses Pulver absetzte und endlich eine bläuliche Farbe annahm. Nachdem die Säure mit dem Gase gesättigt schien, blieb die Röhre in einem Zimmer bei +12°R. stehen; nach Verfluss von 2 Stunden hatte sich die Säure in eine feste, bläuliche, butterartige Masse verwandelt; durch Erhitzen schmolz sie zu einer klaren Flüssigkeit, während sich viel Stickstoffoxydgas entwickelte. Einige Tropfen davon, in Wasser gegossen, lösten sich nur langsam unter Blasenentwickelung von Stickoxydgas auf; die Lösung reagirte stark auf Eisenvitriol. Nach dem Erkalten wurde die Säure wieder butterartig, jedoch hatte sie ihre bläuliche Farbe verloren.

Aus diesem Verhalten der Arseniksäure ergiebt sich hinlänglich, dass sich diese Säure ebenfalls, wie die Schwefel- und Phosphorsäure, mit dem Stickoxydgas verbinden könne. Das Verhalten der wasserfreien Arseniksäure zu diesem Gase hoffe ich demnächst bei der Fortsetzung dieses Gegenstandes nachzutragen.

Stickoxydgas und Chromsäure.

Ob sich gleich die Reaction von diesen beiden Körpern voraussehen liess, so wurde doch, da das Experiment stets das Entscheidendste ist, dasselbe angestellt und oben erwähnter Apparat mit höchst concentrirter Chromsäure gefüllt. Das Gas wurde im Anfange fast ganz von der Flüssigkeit verschluckt. Hierauf bildete sich ein grüner Rand, während sich Dämpfe von salpetriger Säure entwickelten, und nach wenigen Minuten war die Chromsäure in eine tief dunkelgrüne Flüssigkeit verwandelt worden; dennoch enthielt die Flüssigkeit viel Stickoxydgas aufgelöst.

Stickoxydgas und Weinsteinsäure.

Lässt man über fein zerriebene Weinsteinsäure, welche man in eine enge Glasröhre gefüllt hat, Stickoxydgas streichen, so

wird fast gar kein Gas absorbirt; untersucht man, nachdem das Gas einige Stunden über die Säure gestrichen ist, letztere, so findet man, dass sie nur Spuren davon aufgenommen hat. Anders hingegen verhält sich diese Säure in ihrer möglichst concentrirten Auflösung; ich bereitete eine solche dadurch, dass ich Stücken der Säure in Wasser bei einer Temperatur von 30° R. löste, so dass jedoch ein Theil davon ungelöst blieb; aus dem dicken Sirup schieden sich selbst nach Verfluss einiger Tage keine Krystalle ab; hierauf liess ich gegen 4 Stunden lang Stickoxydgas hindurchstreichen, wobei die Flüssigkeit farblos blieb, sich aber eine grosse Menge feiner Gasbläschen an der Gasentwickelungsröhre ansetzten, und überliess dann die Lösung einer 12stündigen Ruhe. Nach Verfluss dieser Zeit hatten sich eine grosse Menge feiner, anscheinend vierseitiger, unter dem Mikroskope aber nur sehr plattgedrückter sechsseitiger, doppelt zugespitzter Krystallnadeln abgeschieden; diese lösten sich in Wasser mit nur sehr geringer Gasentwickelung auf, die Lösung reagirte aber auf schwefelsaure Eisenoxydullösung bräunend.

Die Krystalle besassen übrigens einen rein sauren Geschmack. Im Anfange war ich geneigt, sie für ein weinsteinsaures Stickoxyd zu halten; als ich jedoch die anhängende Flüssigkeit durch Filtrirpapier weggenommen hatte, fand ich, dass die Krystalle nur sehr schwach auf Eisenvitriol reagirten, dass diese demnach wohl nur etwas abgeändert krystallisirte Weinsteinsäure waren, während die nicht krystallisirte Flüssigkeit eine Verbindung von Stickoxyd mit Weinsteinsäure ist, da ein Tropfen derselben stark bräunend auf Eisenvitriollösung wirkte; jedoch scheint diese Verbindung nicht krystallisationsfähig zu sein, ob sie sich gleich zum Kochen erhitzen lässt, ohne das Gas ganz entweichen zu lassen.

Ueberhaupt scheinen nur solche Säuren, welche nicht durch das Stickoxyd zersetzt werden und die zugleich eine grosse Verwandtschaft zum Wasser haben, mit demselben constante Verbindungen eingehen zu können; ich erwartete deshalb schon im voraus ein interessantes Resultat von der Essigsäure.

Stickoxydgas und Essigsäure.

Schon vor längerer Zeit hatte ich einen Versuch über die Verbindung dieser Säure mit dem Stickstoffoxyde gemacht und

hoffte damals, zu einem bestimmten Resultate zu gelangen, wenn man trocknes essigsaures Natron mit schwefelsaurem Stickoxyd der Destillation unterwirft; dabei erhitzte sich die Masse sehr, es entwickelte sich Stickstoffoxydgas und zu gleicher Zeit destillirte eine blaue Flüssigkeit über. Da ich auf diese Weise kein genügendes Resultat erhalten hatte, so bereitete ich mir krystallisirte Essigsäure, füllte mit den Krystallen eine Glasröhre an und liess Stickoxydgas darüber streichen. Die Krystalle nahmen nach Verlauf von einigen Minuten eine schöne blaue Farbe an, es bildete sich zugleich eine blaue Flüssigkeit, welche, nachdem ich die Gasentwickelungsflasche entfernt hatte, in der Kälte wieder zu blauen Krystallblättern erstarrte.

Bringt man einen solchen blauen Krystall in ein Gläschen mit Wasser, so entwickeln sich daraus Luftbläschen, er bewegt sich darin stossweise, fast wie ein Infusionsthierchen. Hierauf füllte ich den oben angegebenen Röhrenapparat mit geschmolzener Essigsäure und liess Stickoxydgas hindurchstreichen. Die Säure absorbirte das Gas und nahm sogleich eine gelbe Farbe an, ähnlich der rauchenden Salpetersäure, welche immer dunkler wurde. Nachdem das Gas ½ Stunde hindurchgestrichen war, verlor sich die gelbe Farbe, die Flüssigkeit wurde fast farblos, hierauf grünlich und nach Verfluss von 1½ Stunden himmelblau; als das Gas noch länger und etwas stärker hindurchstrich, wurde die Flüssigkeit wieder fast farblos. Die Essigsäure hat in diesem Verhalten nicht geringe Aehnlichkeit mit der Salpetersäure. Ich setzte hierauf die Röhre mit der Essigsäure einer Kälte von —5° R. aus, es krystallisirte aber nichts mehr, die Säure war jedenfalls durch die Feuchtigkeit des Gases nach und nach zu sehr verdünnt worden. Diese Säure entwickelte übrigens bei der Vermischung mit Wasser reichliche Blasen von Stickstoffoxydgas, reagirte stark bräunend auf Eisenvitriol und entwickelte, wenn sie zum Kochen erhitzt wurde, fast gar kein Gas, hielt letzteres also sehr fest zurück.

Ferner brachte ich in ein kleines tubulirtes Retörtchen eine ziemliche Menge Essigsäurekrystalle und liess durch den nicht luftdicht schliessenden Tubulus mittelst einer Röhre Stickstoffoxydgas auf die Krystalle wirken; diese verwandelten sich nach kurzer Zeit in eine schön blaue Flüssigkeit; ich unterwarf dieselbe der Destillation, es entwickelte sich sogleich ein dunkel-

rothes Gas, welches sich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer blauen Flüssigkeit verdichtete, während die in der Retorte gebliebene Flüssigkeit farblos erschien, bei jeder neuen Erhitzung aber wieder dunkelrothe Dämpfe entwickelte und auch nach längerem Kochen noch Stickstoffoxyd enthielt. Die übergegangene blaue Flüssigkeit war eine Verbindung von Essigsäure mit salpetriger Säure, die bei — 10° R. noch nicht fest wurde.

In Bezug auf die räthselhafte blaue Verbindung der salpetrigen Säure sind die Chemiker noch immer zu keiner übereinstimmenden Ansicht gelangt; zuletzt hat Fritzsche die Meinung aufgestellt (dies. Journ. XXII. 14), dieselbe sei eine wasserfreie salpetrige Säure, eine Meinung, der gewiss nur Wenige beipflichten werden, zumal er dieselbe nicht durch die Analyse bestätigt hat und es übrigens nicht wahrscheinlich ist, dass sich eine wasserfreie Flüssigkeit aus einer wasserhaltigen abscheiden sollte. Andere hingegen halten sie für ein salpetersaures Stickoxyd oder für salpetrige Salpetersäure.

Ich glaube, dass obige Versuche ganz geeignet sind, diese Frage zu lösen, denn es ergiebt sich doch daraus, dass, da dieselbe nur unter dem Zutritte der atmosphärischen Luft entsteht, indem sie sich nicht bildete, wenn jene möglichst abgeschlossen wurde, dass sie salpetrige Säure sei.

Eine ähnliche blaue Verbindung entsteht übrigens auch, wenn Stickoxydgas durch Schwefel- oder Arseniksäure geleitet wird, nie aber im Anfange der Operation, sondern erst, nachdem das Gas einige Zeit hindurchgestrichen ist. Ich halte sie demnach für ein Hydrat der salpetrigen Säure. Die Reaction scheint ganz einfach folgende zu sein: Im Anfange der Einwirkung des Stickoxydgases auf die Säuren bilden sich die eigenthümlichen entsprechenden Salzverbindungen dieses Gases; durch den fortwährenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes entsteht aber zugleich etwas salpetrige Säure, welche die Flüssigkeit nach und nach blau färbt. Die wasserfreie salpetrige Säure ist bekanntlich eine grüne Flüssigkeit, welche bei — 20° fast farblos wird. Die Wirkung des Wassers auf die salpetrige Salpetersäure, welche eine Mischung von salpetersaurem Stickoxyd mit salpetriger Säure ist, ist ganz einfach, indem sich die salpetrige Säure als Hydrat abscheidet und das Stickoxydsalz zersetzt, weil diese Basis nur mit ganz concen-

trirten Säuren Verbindungen einzugehen fähig ist. Ich habe, diese Ansicht bald durch directe Versuche zu bestätigen, so wie auch das Verhalten noch einiger anderer Säuren gegen das Stickoxyd zu untersuchen und in diesem Journale zu veröffentlichen.

LXI.

Ueber die neutralen stickstoffhaltigen Substanzen der organisirten Körper.

Von

DUMAS und CAHOURS *).

(Ann. de chim. et de phys. Dec. 1842. p. 385.)

Seit langer Zeit haben die Chemiker 3 stickstoffhaltige neutrale Substanzen des thierischen Körpers beschrieben, merkwürdig sowohl durch eine grosse Anzahl gemeinschaftlicher Eigenschaften, als durch ihr häufiges Vorkommen in den festen und flüssigen Theilen des Körpers, so wie auch durch ihr Vorhandensein in allen wesentlichen Nahrungsmitteln. Diese Sub-

---

*) In einer Note zu der folgenden Abhandlung bemerken die Verff., dass einige Monate nach der Veröffentlichung ihrer Ansichten ein deutscher Chemiker dieselben als die seinigen publicirt und sie mit einer Anzahl von Analysen belegt habe, dass aber diese übereilt angestellten und durchaus unrichtigen Analysen *(executées avec une fâcheuse précipitation et tout-à-fait incorrectes)* den Ansprüchen ihres Urhebers wenig Gewicht gäben u. s. w. Wir fürchten unsererseits, dass Aeusserungen dieser Art gegen den Verf. der „*organischen Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie*“ nicht dazu dienen werden, den Prioritätsansprüchen des Hrn. Dumas in der fraglichen Angelegenheit Gewicht zu geben, und verweisen in dieser Hinsicht auf Liebig's Erklärung in den *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 351*, ohne übrigens es für unmöglich zu halten, dass Hr. Dumas, unabhängig von dem deutschen Chemiker, zu gleichen Ansichten wie dieser gekommen sein kann, denn mehr oder weniger waren diese Ansichten durch den Stand der Wissenschaft vorbereitet.

Jedenfalls kann übrigens die Wissenschaft nur dabei gewinnen, dass der unerfreuliche Prioritätsstreit zwischen zwei ausgezeichneten Forschern gegenwärtig in den Hintergrund tritt, um der Erörterung von Fragen Platz zu machen, welche durch das Experiment entschieden werden können. D. Red.

stanzen sind Albumin, Fibrin und Casein; das Albumin, welches ein Theil des Eiweisses ist, das Fibrin, welches den coagulirenden Theil des Blutes bildet, das Casein, welches einen Theil der Milch ausmacht.

In einem Versuche einer *chemischen Physiologie*, welche vor 1½ Jahren dem Publicum übergeben wurde, haben Boussingault und ich das Princip aufgestellt, dass Albumin, Casein und Fibrin in den Pflanzen existiren; dass diese Stoffe fertig gebildet in den Körper der Pflanzenfresser kommen, von welchen sie in den der fleischfressenden Thiere übergehen; dass nur die Pflanzen fähig sind, diese Stoffe hervorzubringen, welche die Thiere geniessen, sei es, um sie zu assimiliren, oder sie zu zerstören.

Wir hatten diese Ansichten über die Bildung der fetten Stoffe ausgedehnt, welche unserer Ansicht zufolge durchaus in den Pflanzen entstehen und welche in den Thieren die Rolle von Brennmaterialien spielen, oder selbst bisweilen sich vorübergehend in den Geweben ablagern.

Wir hatten endlich die Nothwendigkeit erkannt, alle Körper der organischen Chemie, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, durch Gährung in Milchsäure überzugehen, zusammenzustellen, welche, wie der Zucker und die Stärke, einen wichtigen Theil der Nahrung der Menschen und der Thiere ausmachen und eigentlich nur in den Pflanzen erzeugt werden durch Wirkung der Vegetation.

Den Zusammenhang dieser Ansichten und der Folgerungen daraus haben wir in folgender Tabelle aufgestellt:

Die Pflanze	Das Thier
erzeugt: neutrale stickstoffhaltige Substanzen, Fette, Zucker, Stärke, Gummi;	verzehrt: neutrale stickstoffhaltige Körper, Fette, Zucker, Stärke, Gummi;
zersetzt: Kohlensäure, Wasser, Ammoniaksalze;	erzeugt: Kohlensäure, Wasser, Ammoniaksalze;
entwickelt: Sauerstoff;	verzehrt: Sauerstoff;
absorbirt: Wärme, Elektricität;	erzeugt: Wärme; Elektricität;
ist: ein Reductionsapparat, unbeweglich.	ist: ein Oxydationsapparat, beweglich.

und sich zu entwickeln. Eine Stute, welche säugt, kann nicht allein in dem Hafer und der Gerste die zu ihrer Existenz nöthigen Stoffe finden, sondern auch die Substanz, woraus sich das Caseïn bildet, welches sich in ihrer Milch findet. Das junge Thier findet seinerseits in dieser Milch alle Nahrungsstoffe, welche ihm nöthig sind, wie das junge Huhn im Ei die Stoffe findet, mit Hülfe deren es alle Organe bildet.

Die Getreidearten müssen jedoch unabhängig von den amylon- und zuckerhaltigen Stoffen, welche sie enthalten, der thierischen Organisation, so wie das Ei oder die Milch, die Mittel darbieten, um sich mit den neutralen stickstoffhaltigen Substanzen zu versorgen, welche jedes Thier enthält und welche sie selbst, nach unserer Meinung, nicht bilden können.

Es ist nichts überzeugender in dieser Hinsicht als die Analyse des Getreides oder des daraus dargestellten Mehles.

Wenn man aus Mehl einen festen Teig macht und diesen allmählig unter einem Wasserstrahle wäscht, so weiss Jedermann, dass in der Hand des Operateurs ein graulicher, elastischer, zäher Kuchen von fadem Geruche zurückbleibt, welcher den Kleber der alten Chemiker bildet.

Die trübe ablaufende Flüssigkeit nimmt die Stärke mit einigen Ueberresten des Glutens, so wie alle löslichen Producte mit sich fort.

Wenn man, nachdem man die Flüssigkeit hat ruhig stehen lassen, sie abgiesst, um sie hell und frei von Stärke zu erhalten, so braucht man sie nur zu kochen, um einen Schaum sich bilden zu sehen, welcher sich in Gestalt von grauen Fasern zusammenzieht und welcher alle Eigenschaften des coagulirten Albumins zeigt.

Andrerseits, wenn man den rohen Kleber nimmt, wie er in der Hand des Arbeitenden bleibt, so erkennt man nach hinlänglichem Auswaschen leicht die Gegenwart von wenigstens vier verschiedenen Substanzen.

In der That, wenn man ihn anfangs mit concentrirtem, darauf mit verdünntem Alkohol kochen lässt, so erhält man einen fasrigen grauen Rückstand, welchen einer von uns in seinem *Lehrcursus von 1839* mit dem Namen des *„vegetabilischen Fibrins“* bezeichnete.

Die alkoholischen Flüssigkeiten geben beim Erkalten ein

Diese Arbeit ist beträchtlich durch den Beistand des Hrn. Saint-Èvre, eines jungen talentvollen Chemikers, erleichtert worden, der sich ihr mit Wärme widmete und grossen Theil daran nahm. Wir bitten ihn, hiermit unsern öffentlichen Dank zu empfangen.

Wenn, wie wir hoffen, die Physiologen mit uns anerkennen, dass die Pflanzen bestimmt sind, Proteïn, die Basis des Albumins, Fibrins und Caseïns, hervorzubringen, dass die Thiere diesen Stoff wohl verändern, assimiliren oder zerstören, aber nicht bilden können, so werden wir uns glücklich schätzen, nachdem wir die Ersten gewesen sind, welche diese Ansichten veröffentlichten, auch die Ersten zu sein, welche der Wissenschaft genaue Analysen dieser seit einigen Jahren so oft untersuchten Substanzen übergeben.

Um allem Irrthume vorzubeugen, müssen wir uns erinnern, dass in Betreff des Albumins diese Ansicht schon von Prévost und le Royer in ihrer Abhandlung über die Verdauung aufgestellt worden ist; aber man muss gestehen, dass sie nicht auf hinreichende Versuche gestützt war, um die Ueberzeugung der Physiologen zu gewinnen *).

Später wurde sie von Mulder wieder aufgenommen, welcher nur auf die Uebereinstimmung der Zusammensezzung, die er zwischen dem vegetabilischen und thierischen Albumin erkannt hatte, sich stützend, kein Bedenken trug, daraus zu schliessen, dass das Albumin der Pflanzenfresser aus den Pflanzen käme, welche denselben zur Nahrung dienen.

Indem er diesen Schluss auf das ganze Thierreich ausdehnte und hinzufügte, dass diese Ansicht nicht allein von dem Albumin gelte, sondern auch selbst vom Caseïn, so wie vom Fibrin, und indem er endlich genau die Rolle bestimmte, welche diese drei Producte in der thierischen Oekonomie spielen, eröffnete er eine neue Bahn des Forschens, welche bald von jungen Chemikern betreten wurde.

Erwägen wir einige der Principien, von welchen wir ausgegangen sind. Ein körnerfressender Vogel findet im Getreide alle Stoffe zu seiner Ernährung; ein Hund findet im Brode die Substanzen, welcher seine Organisation bedarf, um zu leben

*) *Annales des sciences natur. T. IV. p. 481.*

und sich zu entwickeln. Eine Stute, welche säugt, kann nicht allein in dem Hafer und der Gerste die zu ihrer Existenz nöthigen Stoffe finden, sondern auch die Substanz, woraus sich das Caseïn bildet, welches sich in ihrer Milch findet. Das junge Thier findet seinerseits in dieser Milch alle Nahrungsstoffe, welche ihm nöthig sind, wie das junge Huhn im Ei die Stoffe findet, mit Hülfe deren es alle Organe bildet.

Die Getreidearten müssen jedoch unabhängig von den amylon- und zuckerhaltigen Stoffen, welche sie enthalten, der thierischen Organisation, so wie das Ei oder die Milch, die Mittel darbieten, um sich mit den neutralen stickstoffhaltigen Substanzen zu versorgen, welche jedes Thier enthält und welche sie selbst, nach unserer Meinung, nicht bilden können.

Es ist nichts überzeugender in dieser Hinsicht als die Analyse des Getreides oder des daraus dargestellten Mehles.

Wenn man aus Mehl einen festen Teig macht und diesen allmählig unter einem Wasserstrahle wäscht, so weiss Jedermann, dass in der Hand des Operateurs ein graulicher, elastischer, zäher Kuchen von fadem Geruche zurückbleibt, welcher den Kleber der alten Chemiker bildet.

Die trübe ablaufende Flüssigkeit nimmt die Stärke mit einigen Ueberresten des Glutens, so wie alle löslichen Producte mit sich fort.

Wenn man, nachdem man die Flüssigkeit hat ruhig stehen lassen, sie abgiesst, um sie hell und frei von Stärke zu erhalten, so braucht man sie nur zu kochen, um einen Schaum sich bilden zu sehen, welcher sich in Gestalt von grauen Fasern zusammenzieht und welcher alle Eigenschaften des coagulirten Albumins zeigt.

Andrerseits, wenn man den rohen Kleber nimmt, wie er in der Hand des Arbeitenden bleibt, so erkennt man nach hinlänglichem Auswaschen leicht die Gegenwart von wenigstens vier verschiedenen Substanzen.

In der That, wenn man ihn anfangs mit concentrirtem, darauf mit verdünntem Alkohol kochen lässt, so erhält man einen fasrigen grauen Rückstand, welchen einer von uns in seinem *Lehrcursus von 1839* mit dem Namen des *„vegetabilischen Fibrins“* bezeichnete.

Die alkoholischen Flüssigkeiten geben beim Erkalten ein

Product, an dem wir jene Eigenschaften zu erkennen glaubten, durch welche man gewöhnlich den Käsestoff oder das Casein charakterisirt.

Endlich, wenn man diese alkoholischen Flüssigkeiten concentrirt und sie erkalten lässt, so setzt sich darin eine breiartige Substanz ab, welche alle Eigenschaften der eiweissartigen Stoffe besitzt, aber welche durch die Eigenthümlichkeit einiger ihrer Charaktere den besondern Namen „*Glutin*“ verdient.

Mit dem Glutin fällt übrigens eine fette Substanz, welche leicht durch Aether ausgezogen wird und welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen fetten Oele, oder vielmehr der butterartigen Stoffe darbietet, denen sie sich durch ihren Siedepunct nähert.

Also die Analyse des Getreidemehles lässt uns erkennen:

1) Albumin,
2) Fibrin,
3) Caseïn,
4) Glutin,
5) Fette,
6) Amylon, Dextrin und Glycose (Zucker).

Wir betrachten es als erwiesen, dass jedes den Thieren zukommende Nahrungsmittel, wenn nicht die 4 ersten, nämlich die neutralen stickstoffhaltigen Substanzen, doch einige von ihnen enthalte.

Wir fügen hinzu, dass, wenn Amylon, Dextrin und Zukker in dem Nahrungsmittel fehlen, sie durch Fette ersetzt sind, wie es sich bei der Ernährung der fleischfressenden Thiere zeigt.

Wir sehen endlich, dass die Vereinigung neutraler stickstoffhaltiger Körper mit fetten und zucker- oder stärkehaltigen Stoffen beinahe die Gesammtmasse der Nahrungsmittel pflanzenfressender Thiere ausmacht.

Es folgen hieraus die beiden Hauptprincipien der Ernährung, nämlich:

1) Dass die neutralen stickstoffhaltigen Körper unumgänglich nothwendige Elemente der Nahrung für die Thiere sind;

2) dass im Gegentheil die Thiere bis zu einem gewissen Puncte die fetten Stoffe so wie die stärke- und zuckerhaltigen Körper entbehren können, aber unter der Bedingung, dass die Fette durch entsprechende Mengen Stärke und Zucker ersetzt wer-

den, und umgekehrt. Wir werden später sehen, dass, wenn die Entziehung der Fette das Leben des Thieres für eine gewisse Zeit nicht gefährdet, sie doch einen Einfluss äussert, der eine besondere Aufmerksamkeit verdient.

Die unumgängliche Nothwendigkeit für die Thiere, neutrale stickstoffhaltige Körper in ihren Organismus aufzunehmen, welche in ihrer Organisation sich finden, beweist beinahe schon, dass sie nicht fähig sind, derartige Stoffe zu erzeugen; aber um dieses Resultat in volle Klarheit zu setzen, reicht es hin, diese neutralen stickstoffhaltigen Körper, nachdem sie in den Magen eingebracht worden sind, zu verfolgen und zu sehen, welches ihre Endbestimmung ist. Nun ist es ziemlich leicht zu beweisen, dass sie sich wesentlich durch den Harnstoff, welcher bei den Menschen und den pflanzenfressenden Thieren das Hauptproduct des Urins ausmacht, und durch Harnsäure, welche bei den Vögeln und Reptilien dieselbe Rolle wie der Harnstof spielt, repräsentirt finden.

Nach Abzug der Excremente nimmt ein erwachsener Mensch täglich eine Quantität neutraler stickstoffhaltiger Körper zu sich, welche kaum mehr als 15—16 Gr. Stickstoff enthält, eine Quantität, welche sich vollkommen in den 30—32 Gr. Harnstoff vorfindet, den der innerhalb 24 Stunden gelassene Urin enthält.

Also, abgesehen von allen den Erscheinungen, welche im Innern der Organe vorgehen, findet man, indem man nur das Verhältniss des Aufgenommenen und Ausgeschiedenen betrachtet, dass der Mensch in dem Harnstoffe fast allen Stickstoff, den er aufgenommen hat, in der Form eines neutralen stickstoffhaltigen Körpers zurückgiebt.

Ist es nicht ganz einfach, daraus zu schliessen, dass die neutrale stickstoffhaltige Materie unserer Nahrungsmittel zur Hervorbringung dieses Stickstoffes dient, und dass alle Thätigkeit des thierischen Organismus sich darauf beschränkt, diese neutralen stickstoffhaltigen Stoffe, wenn er deren bedarf, zu assimiliren, oder sie in Harnstoff zu verwandeln?

Diese Meinung wird beinahe gewiss, wenn man hinzufügt, dass uns das Studium der Phänomene der Respiration beweist, dass die Fette des thierischen Organismus durch den Act einer wirklichen Verbrennung verschwinden, dass die amylon- und zuckerhaltigen Körper in den Vorgängen des Lebens ebenfalls

verbrannt werden; endlich, dass der Unterschied zwischen Harnstoff und der neutralen thierischen Materie, aus welcher er kommt, sich vollkommen als ein Phänomen der Verbrennung zeigt.

Um zu beweisen, zu controliren und zu bestimmen, in wiefern diese Schlüsse in Bezug auf die neutralen stickstoffhaltigen Materien wahr sind, sind folgende Versuche unternommen worden; sie haben lange gedauert, aber unsere Beharrlichkeit wird uns nicht gereuen, wenn sie die Physiologen veranlassen, die Meinungen, welche uns geleitet haben, mit einigem Interesse zu betrachten. Wir wollen zuvörderst die Resultate betrachten, welche wir in Beziehung auf die Elementarzusammensezzung der neutralen stickstoffhaltigen Körper erlangt haben.

Zusammensetzung des Fibrins.

Man hat bisher gewöhnlich angegeben, dass das Fibrin eine mit dem Albumin in Bezug auf Zusammensetzung identische Substanz sei. Mulder hat eine so grosse Zahl von Analysen, welche zu diesem Resultate führen, angestellt, dass man sich nicht wundern darf, wenn Liebig und seine Schüler in den nämlichen Irrthum verfallen sind. In der That, es bedarf einer grossen Aufmerksamkeit, um zu bemerken, dass sich das Fibrin in der Zusammensetzung von dem Albumin unterscheidet, so gering ist der Unterschied; aber dennoch ist er nicht zu bezweifeln und das Fibrin enthält unstreitig mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff als das Albumin. Dieser Ueberschuss an Stickstoff ist nicht so gross, als Gay-Lussac und Thénard angegeben hatten, deren Analyse in Betreff des Kohlenstoffes und Wasserstoffes übrigens untadelhaft ist.

Wir haben einen grossen Werth darauf gelegt, unseren Analysen alle Sicherheit zu verschaffen, welche der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft erlaubt. Bei der Reinigung und Trocknung wurde mit der äussersten Sorgfalt verfahren, deren Nothwendigkeit bald von Jedem erkannt wird, der sich dem Studium dieser Körper widmet.

Die Analyse wurde stets so ausgeführt, dass wir jedes Product auf eine absolute Weise und mit einer Annäherung bestimmten, welche hinreichte, die kleinen Unterschiede, welche wir zu bestimmen hatten, augenscheinlich zu machen.

So arbeiteten wir, wenn es sich darum handelte, den Stickstoff zu bestimmen, immer wenigstens mit 50 bis 60 Cb. C. dieses Gases und oft mit 80 oder 100 Cb. C. Dadurch konnten die Differenzen, welche bei geringen Mengen zu klein sind, um noch bemerkt zu werden, wahrnehmbar und messbar werden.

Was den Wasserstoff und Kohlenstoff anlangt, so haben wir immer das bekannte Verfahren mit Kupferoxyd angewandt, aber wir bedienten uns dabei am Ende der Analyse des chlorsauren Kali's, sowohl um die Verbrennung zu vollenden, als auch um die Kohlensäure und das Wasser aus dem Apparate ohne Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit, welcher man mit so grosser Mühe durch jedes andere Mittel entgeht, auszutreiben.

Die grösste Schwierigkeit, welche wir zu besiegen hatten bei der Analyse der Stoffe, welche uns beschäftigen, besteht darin, die Stoffe zu trocknen und zu verhindern, dass sie wieder Wasser aufnehmen, während man sie mit Kupferoxyd mengt. Indem man sie zu ganz feinem Pulver zerreibt und dieses Pulver bei 140° im luftleeren Raume längere Zeit stehen lässt, und indem man sehr schnell ihre Mischung mit Kupferoxyd, welches bis auf 100° erhitzt ist, bewerkstelligt, entgeht man so gut als möglich der hygroskopischen Einwirkung.

Wir wollen nun im Detail unsere Resultate in Bezug auf das Fibrin des Schafes und einiger Pflanzenfresser mittheilen, dann werden wir unsere Analysen über das Fibrin der Fleischfresser und der Pflanzen anführen.

Fibrin vom Schafe. — Das der Analyse unterworfene Fibrin war aus einer Mischung von arteriellem und venösem Blute dargestellt, so wie man es beim Schlachten erhält. Es war durch Schlagen des Blutes erhalten worden, darauf mit kaltem Wasser ausgezogen und unmittelbar mit Alkohol und endlich mit Aether behandelt. Nach dem Trocknen und Pulverisiren unterwarfen wir es einer langen Digestion mit Aether so lange, als er eine Spur von Fett zu lösen schien.

Nach dieser Behandlung betrachteten wir es als rein und trockneten es im luftleeren Raume bei 140° so lange, bis das analytische Resultat sich gleich blieb.

I. 0,308 Gr. dieses Fibrins gaben 0,006 Asche, welche bei den folgenden Analysen abgezogen worden ist, nämlich 1,94 p. C.

II. 0,999 rohe Substanz gaben:
0,626 Wasser und
1,888 Kohlensäure.

III. 0,631 derselben Substanz gaben 85 Cb. C. Stickstoff bei 9° und 0,762 M.

IV. 0,623 dieser Substanz gaben 82,5 Cb. C. Stickstoff bei 7,5° und 0,766 Barometerstand.

V. 0,632 dieser Substanz gaben:
0,399 Wasser und
1,242 Kohlensäure,

woraus man, abgesehen von der Asche, die folgenden Zahlen erhält:

	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	52,53	—	—	53,0	52,8
Wasserstoff	7,09	—	—	6,9	7,0
Stickstoff	—	16,59	16,55	—	16,5
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	23,7
					100,0.

Fibrin vom Kalbe. — Das der Analyse unterworfene Fibrin erhielt man aus einem Gemisch von arteriellem und venösem Blute, so wie es beim Schlachten der Thiere erhalten wird. Es wurde nach und nach mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, hierauf getrocknet und nochmals mit Aether bis zur völligen Erschöpfung behandelt. Endlich hatte man es bei 140° getrocknet.

I. 0,410 dieses Fibrins hinterliessen 0,023 Asche; diess sind 5,6 p. C.

II. 0,780 rohes Fibrin gaben 0,468 Wasser und 1,413 Kohlensäure.

III. 0,670 dieses Fibrins gaben 0,397 Wasser und 1,215 Kohlensäure.

IV. 0,340 dieses Fibrins gaben 0,201 Wasser und 0,622 Kohlensäure.

V. 0,527 dieses Fibrins gaben 68 Cb. C. Stickstoff bei 9° und 0,761 M. Barometerstand.

VI. 0,445 dieses Fibrins gaben 57 Cb. C. Stickstoff bei 8,5° und 0,764 M. Barometerstand.

Hieraus ergeben sich, abgesehen von der Asche, folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
Kohlenstoff	52,36	52,38	52,84	—	—	52,5
Wasserstoff	7,06	6,97	6,95	—	—	7,0
Stickstoff	—	—	—	16,49	16,5	16,5
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	—	24,0
						100,0.

Fibrin vom Ochsen. — Es wurde aus einem Gemisch von arteriellem und venösem Blute, wie man es beim Schlachten erhält, dargestellt. Es wurde durch Schlagen vom Blute getrennt und einer Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether unterworfen, hierauf getrocknet und gepulvert. Es wurde vor dem vollständigen Austrocknen bei 140° im luftleeren Raume nochmals mit Aether behandelt.

I. 0,307 rohe Substanz gaben 0,006 Asche, das ist 1,95 p.C.

II. 0,618 derselben Substanz gaben:

0,382 Wasser und

1,167 Kohlensäure.

III. 0,474 derselben Substanz gaben 0,292 Wasser und 0,902 Kohlensäure.

IV. 0,3995 derselben Substanz gaben 53,5 Cb.C. Stickstoff bei 8,5° und 0,764 M. Barometerstand.

Hieraus kann man, abgesehen von der Asche, folgende Zahlen ableiten:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	52,5	52,89	—	52,69
Wasserstoff	7,0	6,97	—	7,00
Stickstoff	—	—	16,59	16,59
Sauerstoff etc.	—	—	—	23,72
				100,00.

Fibrin vom Pferde. — Es wurde durch Schlagen eines Gemisches von arteriellem und venösem Blute erhalten, überdiess sofort einer Ausziehung mit Wasser, Alkohol und Aether unterworfen, hierauf getrocknet, gepulvert und nochmals mit Aether behandelt. Wie gewöhnlich wurde es bei 140° im luftleeren Raume getrocknet.

Unsere Versuche haben von 2 verschiedenen Proben gegeben:

I. 0,320 rohe Substanz gaben 0,0085 Asche; diess giebt 2,65 p.C.

II. 0,849 derselben Substanz gaben 0,395 Wasser und 18 Kohlensäure.

III. 0,558 derselben Substanz gaben 77,5 Cb. C. Stickstoff 9° und 0,758 M. Barometerstand.

A) 0,148 des zweiten Productes gaben 0,004 Asche, d. i. p. C.

B) 0,524 desselben Productes gaben 0,321 Wasser und 84 Kohlensäure.

C) 0,371 desselben Productes gaben 0,700 Kohlensäure.

D) 0,463 desselben Productes gaben 64 Cb. C. Stickstoff 14,5° und 0,754 M.

Diess giebt folgende Zahlen:

	II.	III.	*B*)	*C*)	*D*)	Mittel.
hlenstoff	52,55	—	52,61	52,87	—	52,67
asserstoff	6,94	—	6,99	7,07	—	7,00
ickstoff	—	16,69	—	—	16,57	16,63
uerstoff etc.	—	—	—	—	—	23,70
						100,00.

Fibrin vom Hunde. — Das Fibrin, welches wir untersuchten, erhielten wir aus einem Gemisch von arteriellem und venösem Blute. Es wurde, wie gewöhnlich, durch Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 140° im luftleeren Raume getrocknet.

Hier sind die Resultate der Analyse:

I. 0,135 rohe Substanz gaben 0,002 Asche, d. i. 1,48 p.C.

II. 0,461 derselben Substanz gaben 0,283 Wasser und 0,878 Kohlensäure.

III. 0,391 derselben Substanz gaben 56,5 Cb. C. mit Feuchtigkeit gesättigten Stickstoff bei 21,5° und 0,762 M.

Man kann folgende Zahlen daraus ziehen:

	II.	III.	
Kohlenstoff	52,74	—	52,74
Wasserstoff	6,92	—	6,92
Stickstoff	—	16,73	16,73
Sauerstoff etc.	—	—	23,61
			100,00.

Fibrin von einem Hunde, der 2½ Monate lang mit Fleisch gefüttert wurde. — Es kam aus einem Gemenge von arteriel-

lem und venösem Blute. Das Thier, ein kräftiger Schäferhund, war gesund.

Das auf die schon angeführte Art gereinigte und getrocknete Fibrin gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,207 hinterliessen 0,0055 Asche, diess giebt 2,65 p.C.

II. 0,697 gaben 0,425 Wasser und 1,314 Kohlensäure.

III. 0,470 gaben 56,5 Cb. C. Stickstoff bei 11° und 0,767 Mm.

Diese geben in 100 Th.:

Kohlenstoff	52,77
Wasserstoff	6,95
Stickstoff	16,51
Sauerstoff etc.	23,77
	100,00.

Man sieht, dass dieses Fibrin die Zusammensetzung durch die thierische Nahrung nicht bemerkbar verändert hat.

Fibrin von einem 2½ Monate lang mit Brod ernährten Hunde. — Man erhielt es, wie das vorige, aus einem Gemenge von arteriellem und venösem Blute. Das Thier war gesund und ebenfalls ein kräftiger Schäferhund.

Das auf die angeführten Arten gereinigte und getrocknete Fibrin gab folgende Resultate:

I. 0,142 hinterliessen 0,0045 Asche. Diess sind 3,17 p.C.

II. 0,373 gaben 0,230 Wasser und 0,696 Kohlensäure.

III. 0,175 gaben 24 Cb. C. Stickstoff bei 11° und 0,745 Mm.

Aus diesen Analysen erhält man:

Kohlenstoff	52,57
Wasserstoff	7,07
Stickstoff	16,55
Sauerstoff	23,81
	100,00.

Vergleicht man diese Analyse mit der vorhergehenden und der des Fibrins von einem mit verschiedenem Futter genährten Hunde, so kann man schliessen, dass die Nahrung nicht bemerkbar auf das Fibrin des Hundes einwirkt.

Fibrin vom Menschen. — Wir haben zuerst 2 Proben Fibrin, aus venösem Blute durch einen Aderlass am Arme erhalten, der Analyse unterworfen; sie waren von 2 Menschen, welche in das Hospital kamen und als Vorbeugungsmittel einen

bestehen, wenn die frühere Ansicht des einen von uns gegründet war.

Obschon aber Jones diese Ansicht angenommen hat, da seine Analysen dem Fibrin des Glutens eine dem Albumin ganz ähnliche Zusammensetzung geben, so führen doch seine eigenen Versuche zu dem Resultate, dass die unlösliche Substanz des Glutens als coagulirtes Albumin und nicht als Fibrin betrachtet werden muss.

Wir glauben nichtsdestoweniger den Satz behaupten zu müssen, dass diese unlösliche Substanz eher Fibrin sein werde, indem wir uns auf die Zusammensetzung, welche sie uns gab, stützen, welche sich in der That mehr dem Fibrin als dem Albumin nähert.

I. 0,283 rohe Substanz gaben 0,003 Asche. Diess giebt 1,06 p.C.

II. 0,674 derselben Substanz gaben 0,421 Wasser und 1,302 Kohlensäure.

III. 0,803 derselben Substanz gaben 107,5 Cb.C. Stickstoff bei 9,5° und 0,768 Barometerstand.

IV. 0,555 derselben Substanz gaben 77 Cb.C. Stickstoff bei 15,5° und bei 0,759 M.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	53,23	—	—	53,23
Wasserstoff	7,01	—	—	7,01
Stickstoff	—	16,44	16,38	16,41
Sauerstoff etc.	—	—	—	23,35
				100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit der des Fibrins; man würde daher glauben können, dass die Frage entschieden wäre. Jedoch, da wir wissen, dass sich das Fibrin unter Einwirkung des heissen Wassers verändert, so sahen wir voraus, dass es schwer halten würde, nach Willkühr nochmals eine solche Probe darzustellen, und wir wollten sorgfältig die nothwendigen Bedingungen untersuchen, unter denen es erhalten wird. Wir bereiteten uns daher eine neue Menge Gluten, und nach den vorläufigen Reinigungen erkannten wir, dass es sehr mit Amylon verunreinigt war, wodurch eine längere Digestion mit Diastase unvermeidlich wurde.

Die Analyse gab:

I. 0,096 rohe Substanz gaben 0,001 oder 1,1 p.C. Asche.

Symptome von Vollblütigkeit empfanden, durch welche sie veranlasst wurden, einen Aderlass zu verlangen.

Fibrin des Mehles. — Die Constitution des Klebers hat seit langer Zeit die Aufmerksamkeit des einen von uns gefesselt, der diesen Stoff schon in seinem *Lehrcursus von 1839* an der *École de médecine* als aus verschiedenen Körpern bestehend betrachtete, von welchen das Fibrin einen sehr beträchtlichen Theil ausmacht.

So lange, als man das Fibrin mit dem Albumin als identisch betrachtete, beschränkte sich diese Ansicht darauf, dass man mit dem Namen *Fibrin* eine Substanz bezeichnete, welche andere Chemiker *coagulirtes Albumin* nannten.

Nach dem Vorhergehenden müsste man also den Gluten und seinen fasrigen Theil sehr genauen Untersuchungen unterwerfen, ehe man eine bestimmte Ansicht über diesen Gegenstand ausspricht. Jetzt ist es nicht mehr möglich, coagulirtes Albumin mit Fibrin zu verwechseln.

Diese letztere Substanz besitzt ausser dem charakteristischen Ansehen eine eigenthümliche Zusammensetzung und unterscheidende Eigenschaften, die geeignet sind, eine genaue Bestimmung der Körper zu geben, welche man als Fibrin betrachten kann.

Um das Fibrin aus dem Gluten zu erhalten, haben wir uns anfangs Gluten bereitet, wie es gewöhnlich dargestellt wird. Man behandelte es hierauf mit kochendem schwachem Alkohol, sodann mit starkem und ebenfalls kochendem Alkohol und endlich mit kochendem Aether.

Nach beendigter Behandlung digerirte man es mit starkem Alkohol, um den Aether zu verdrängen oder auszuziehen, hierauf mit schwachem Alkohol und endlich mit Wasser. Nach dem Aussüssen wurde die Substanz getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben.

Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass nach dieser Behandlung der Rückstand Amylon zurückhält. Um ihn davon zu befreien, behandelt man ihn mit einem Aufgusse von Diastase bei 70—80° und setzt diesen Versuch so lange fort, bis die geringste Spur von Amylon verschwunden ist.

Der auf die Art vom Glutin, Casein, von den fetten Substanzen und dem Amylon befreite Gluten musste aus Fibrin

bestehen, wenn die frühere Ansicht des einen von uns gegründet war.

Obschon aber Jones diese Ansicht angenommen hat, da seine Analysen dem Fibrin des Glutens eine dem Albumin ganz ähnliche Zusammensetzung geben, so führen doch seine eigenen Versuche zu dem Resultate, dass die unlösliche Substanz des Glutens als coagulirtes Albumin und nicht als Fibrin betrachtet werden muss.

Wir glauben nichtsdestoweniger den Satz behaupten zu müssen, dass diese unlösliche Substanz eher Fibrin sein werde, indem wir uns auf die Zusammensetzung, welche sie uns gab, stützen, welche sich in der That mehr dem Fibrin als dem Albumin nähert.

I. 0,283 rohe Substanz gaben 0,003 Asche. Dies giebt 1,06 p.C.

II. 0,674 derselben Substanz gaben 0,421 Wasser und 1,302 Kohlensäure.

III. 0,803 derselben Substanz gaben 107,5 Cb.C. Stickstoff bei 9,5° und 0,768 Barometerstand.

IV. 0,555 derselben Substanz gaben 77 Cb.C. Stickstoff bei 15,5° und bei 0,759 M.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	53,23	—	—	53,23
Wasserstoff	7,01	—	—	7,01
Stickstoff	—	16,44	16,38	16,41
Sauerstoff etc.	—	—	—	23,35
				100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit der des Fibrins; man würde daher glauben können, dass die Frage entschieden wäre. Jedoch, da wir wissen, dass sich das Fibrin unter Einwirkung des heissen Wassers verändert, so sahen wir voraus, dass es schwer halten würde, nach Willkühr nochmals eine solche Probe darzustellen, und wir wollten sorgfältig die nothwendigen Bedingungen untersuchen, unter denen es erhalten wird. Wir bereiteten uns daher eine neue Menge Gluten, und nach den vorläufigen Reinigungen erkannten wir, dass es sehr mit Amylon verunreinigt war, wodurch eine längere Digestion mit Diastase unvermeidlich wurde.

Die Analyse gab:

I. 0,096 rohe Substanz gaben 0,001 oder 1,1 p.C. Asche.

II. 0,494 derselben Substanz gaben 0,309 Wasser und 0,957 Kohlensäure.

III. 0,531 derselben gaben 0,068 mit Feuchtigkeit gesättigten Stickstoff bei 9° und 0,764 Barometerstand.

Hieraus erhält man folgende Resultate:

Kohlenstoff	53,37
Wasserstoff	7,02
Stickstoff	16,00
Sauerstoff etc.	23,61
	100,00.

Um die Umwandlung des Fibrins in Albumin durch den Einfluss von warmem Wasser ausser allen Zweifel zu setzen, nahmen wir den Rest der Probe, von welcher so eben die Analyse angegeben wurde, und liessen ihn ungefähr 2 Tage lang mit reinem Wasser kochen.

Die ausgesüsste und bei 140° im luftleeren Raume getrocknete Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,135 der rohen Substanz gaben 0,002 od. 1,48 p.C. Asche.

II. 0,451 derselben Substanz gaben 0,282 Wasser und 0,890 Kohlensäure.

III. 0,225 derselben Substanz gaben 0,142 Wasser und 0,435 Kohlensäure.

IV. 0,240 dieser Substanz gaben 32,5 Cb.C. Stickstoff bei 20° und 0,758 M.; das Gas feucht.

Man erhält hieraus folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	53,43	53,67	—	53,55
Wasserstoff	7,05	7,13	—	7,09
Stickstoff	—	—	15,79	15,79
Sauerstoff etc.	—	—	—	23,57
				100,00.

Also ohne Zweifel wandelt sich der fibrinöse Theil des Mehles oder vielmehr des Glutens durch Kochen in coagulirtes Albumin um, während der bei einer niedrigen Temperatur dargestellte eine Zusammensetzung zeigt, die sich dem animalischen Fibrin nähert.

Es bleibt nun noch übrig, diese Gleichheit durch die Vergleichung der Eigenschaften in Klarheit zu bringen; diess veranlasste uns zu den Versuchen, die wir genöthigt sind, bis auf

eine andere Gelegenheit zu verschieben und bei welchen natürlich das Wasserstoffsuperoxyd in Anwendung kam.

Wir wollen in folgender Tabelle kurz die erhaltenen Mittel aus den von uns angeführten Analysen zusammenstellen.

Mittel aus den Analysen des Fibrins:

	1. Aus d. Blute eines Schafes.	2. Aus d. Blute e. Kalbes.	3. A. d. Blute e. Ochsen.	4. A. d. Blute e. Pferdes.	5. A. d. Blute e. Hundes.	6. A. d. Blute e. 2½ Monate lang m. Fleisch gefütt. Hundes.	7. A. d. Blute e. 2½ M. lang mit Brod gef. H.	8. A. d. Blute von Menschen.	9. A. d. Mehle.
Kohlenst.	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78	53,23
Wasserst.	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96	7,01
Stickstoff	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78	16,41
Sauerstoff etc.	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48	23,35
	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Man kann aus dieser Vergleichung schliessen, dass, wenn das Fibrin nicht immer eine gleiche Substanz ist, was seine Constitution, die wir näher studiren werden, vermuthen lässt, dass es mindestens wenig veränderlich ist in der thierischen Oekonomie.

Zusammensetzung des Albumins.

Das Albumin theilt sich in 2 Varietäten, *thierisches Albumin*, welches stets alkalisch ist, und *vegetabilisches Albumin*, welches gewöhnlich nicht von freiem Alkali begleitet ist.

Das animalische Albumin zeigt sich in fast reinem Zustande im Eiweiss und Blutserum; dieses haben wir zur Analyse genommen.

Das vegetabilische Albumin oder wenigstens der mit diesem Namen bezeichnete Körper kann aus vielen Pflanzen ausgezogen werden; wir haben jedoch das aus Mehl bereitete allen anderen aus leicht einzusehenden Gründen vorgezogen.

Ferner giebt das Albumin an Kali Schwefel in merklicher Menge ab. Wenn es davon befreit ist, so ändert sich seine elementare Zusammensetzung etwas; wir mussten daher eine

grosse Sorgfalt darauf verwenden, es unter dieser neuen Form zu analysiren.

In allen Analysen haben wir übrigens im Allgemeinen denselben Weg wie beim Fibrin eingeschlagen.

Wir müssen noch bemerken, dass unter den jetzt zahlreichen Analysen des Albumins die von Gay-Lussac und Thénard uns als die genaueste erschien. Die, welche Mulder bekannt machte, lässt nichts zu wünschen übrig.

Serum vom Schafe. — Das Serum, welches uns das für die Analyse bestimmte Albumin lieferte, erhielten wir aus einem Gemenge von arteriellem und venösem Blute; wir filtrirten es und schlugen es durch Alkohol nieder. Das coagulirte Albumin wurde mit Alkohol und Wasser ausgezogen und nach dem Aussüssen mit Alkohol benetzt. Hierauf wurde es getrocknet und nach dem Zerreiben nochmals mit Alkohol und Aether behandelt. Das so erhaltene Product, welches bei 140° im luftleeren Raume getrocknet wurde, gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,266 rohe Substanz gaben 0,007 Asche. Diess sind 2,63 p. C.

II. 0,461 derselben Substanz gaben 60 Cb. C. Stickstoff bei 10° und 0,751 M.

III. 0,718 derselben Substanz gaben 0,450 Wasser und 1,373 Kohlensäure.

IV. 0,377 derselben Substanz gaben bei Zusatz von chromsaurem Bleioxyd 0,235 Wasser und 0,723 Kohlensäure.

A) 0,118 einer neuen Probe gaben 0,002 = 1,7 p. C. Asche.

B) 0,411 dieser Probe gaben 0,254 Wasser und 0,794 Kohlensäure; diese Analyse wurde durch Zusatz von chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

Aus diesen Analysen erhält man folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	*B*)	Mittel.
Kohlenstoff	—	53,57	53,72	53,34	53,54
Wasserstoff	—	7,15	7,11	6,98	7,08
Stickstoff	15,82	—	—	—	15,82
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	23,56
					100,00.

Serum vom Ochsen. — Das Serum erhielten wir ebenfalls aus einem Gemenge von arteriellem und venösem Blute. Wir

extrahirten es durch dieselben Mittel, die beim Serum des Schafes angewandt wurden. Nach vollständiger Reinigung wurde es im luftleeren Raume bei 140° getrocknet. Wir erhielten folgende Resultate:

I. 0,160 der rohen Substanz gaben 0,003 oder 1,89 p.C. Asche.

II. 0,548 derselben Substanz gaben 0,355 Wasser und 1,050 Kohlensäure.

III. 0,732 derselben Substanz gaben 95,5 Cb.C. Stickstoff bei 10,5° und 0,7515 Barometerstand.

IV. 0,363 derselben Substanz gaben 0,231 Wasser und 0,698 Kohlensäure.

A) 0,217 einer neuen Probe gaben 0,0045 oder 2,1 p.C. Asche.

B) 0,476 derselben Probe gaben 0,297 Wasser und 0,915 Kohlensäure; die Analyse wurde mit Zusatz von chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	*B*)	Mittel.
Kohlenstoff	53,22	—	53,43	53,54	53,40
Wasserstoff	7,33	—	7,20	7,08	7,20
Stickstoff	—	15,70	—	—	15,70
Sauerstoff	—	—	—	—	23,70
					100,00.

Serum vom Kalbe. — Wir erhielten es, wie die vorigen, aus einem Gemisch von arteriellem und venösem Blute. Wir bereiteten daraus das Albumin wie aus dem vorhergehenden und trockneten es zur Analyse bei 140° im luftleeren Raume; es gab folgende Resultate:

I. 0,212 rohe Substanz hinterliessen 0,0055 oder 2,5 p.C. Asche.

II. 0,384 derselben Substanz gaben 0,247 Wasser und 0,733 Kohlensäure.

III. 0,476 derselben Substanz gaben 61 Cb.C. Stickstoff bei 10,5° und 0,759 M.

A) 0,114 einer neuen Probe gaben 0,004 = 3,5 p.C. Asche.

B) 0,481 derselben Probe gaben 0,301 Wasser und 0,913 Kohlensäure; die Analyse wurde mit Zusatz von chromsaurem Bleioxyd gemacht.

Diese geben folgende Zahlen:

	II.	III.	B)	Mittel.
Kohlenstoff	53,44	—	53,54	53,49
Wasserstoff	7,33	—	7,21	7,27
Stickstoff	—	15,72	—	15,72
Sauerstoff	—	—	—	23,52
				100,00.

Serum des Menschen. — Wir erhielten es aus venösem Blute von einem Aderlass am Arme. Wir behandelten es, um das Albumin auszuziehen, wie die vorhergehenden. Dieses auf die schon angeführte Art gereinigte und bei 140° im luftleeren Raume getrocknete Albumin gab folgende Resultate:

I. 0,129 rohe Substanz gaben 0,0035 = 2,71 p.C. Asche.

II. 0,485 derselben Substanz gaben 0,310 Wasser und 0,923 Kohlensäure.

III. 0,355 derselben Substanz gaben 46 Cb. C. Stickstoff bei 14° und 0,760 M.; das Gas feucht.

Diese Resultate geben folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	53,32
Wasserstoff	7,29
Stickstoff	15,70
Sauerstoff	23,69
	100,00.

Eiweiss. — Das Eiweiss erhielten wir aus frisch gelegten Eiern; es wurde mit dem 5—6fachen seines Gewichtes Wasser verdünnt. Durch Umrühren wurde das Albumin gelöst und alle häutigen und zelligen Theile ausgeschieden. Die durch feine Leinwand filtrirte Lösung wurde mit Alkohol gefällt.

Das so erhaltene Albumin wurde mit Alkohol und hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, und wenn es von allen in diesen Mitteln löslichen Stoffen gereinigt schien, wurde es mit Alkohol benetzt und schnell getrocknet.

Nach dem Zerreiben wurde es mit Aether behandelt und dann bei 140° im luftleeren Raume getrocknet. Wir erhielten bei den verschiedenen Versuchen folgende Resultate:

I. 0,353 rohe Substanz hinterliessen 0,004 Asche = 1,13 p.C.

II. 0,633 derselben Substanz gaben 0,399 Wasser und 1,215 Kohlensäure.

III. 0,567 derselben Substanz gaben 75 Cb. C. Stickstoff bei 10° und 0,753 M.; das Gas feucht.

A) 0,168 derselben Substanz gaben 0,003 = 1,8 p.C. Asche.

B) 0,379 derselben Substanz gaben 0,239 Wasser und 0,728 Kohlensäure; die Analyse wurde durch Zusatz von chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

C) 0,457 derselben Substanz gaben 59,5 Cb. C. Stickstoff bei 13,5° und 0,762 M.

Diese verschiedenen Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	II.	III.	*B*)	*C*)	Mittel.
Kohlenstoff	52,92	—	53,37	—	53,14
Wasserstoff	7,08	—	7,13	—	7,10
Stickstoff	—	15,86	—	15,68	15,77
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	23,99
					100,00.

Wenn man das Mittel aus diesen zwei Analysen nähme, so würde der Kohlenstoff zu niedrig ausfallen. In der That, die Asche des Albumins ist stets alkalisch und hält daher Kohlensäure zurück, was für Vorsicht man auch angewandt haben mochte, um durch reichliches Waschen alles lösliche Salz zu entfernen. Um daher die ganze Menge der Kohlensäure zu erhalten, mussten wir unsere Zuflucht zum chromsauren Bleioxyd nehmen. Man muss demnach folgende Zusammensetzung annehmen, da sie eher mit den Analysen als mit den weiter oben erhaltenen Mitteln übereinstimmt:

Kohlenstoff	53,37
Wasserstoff	7,10
Stickstoff	15,77
Sauerstoff etc.	23,76
	100,00.

Albumin aus Mehl. — Wäscht man einen Teig von Weizenmehl, um den Kleber zu entfernen, so nimmt das abfliessende Wasser das Stärkemehl fort, und ein wenig Zucker oder Dextrin und ein durch Kochen gerinnender stickstoffhaltiger Körper bleibt aufgelöst. Lässt man diese Flüssigkeit ruhig stehen, so scheidet sich Amylon aus. Wird sie gekocht, so erhält man Flocken von einer graulichen Substanz, welche, gesammelt, sehr gering sein würde, die aber durch Abdampfen sehr vermehrt wird. Diess ist eine albuminöse Substanz, welche wir später untersuchen werden, um ihre Natur genau zu beschreiben.

Um es rein zu erhalten, digerirt man mit einer Lösung von Diastase bei 75°.

Wir haben es hierauf mit kochendem Alkohol und Aether behandelt, getrocknet, zerrieben, von Neuem mit Aether behandelt und bei 140° im luftleeren Raume getrocknet.

Wir erhielten folgende Resultate:

I. 0,269 roher Substanz hinterliessen 0,023 Asche oder 8,5 p. C.

II. 0,404 derselben Substanz gaben 48 Cb. C. feuchten Stickstoff bei 7° und 0,755 Barometerstand.

III. 0,383 derselben Substanz gaben 45,5 Cb. C. Stickstof bei 9,5° und 0,758 M.; das Gas feucht.

A) 0,121 Gr. einer neuen Probe hinterliessen 0,004 = 3,3 p. C. Asche.

B) 0,284 derselben Probe gaben 0,176 Wasser und 0,542 Kohlensäure.

C) 0,584 derselben Probe gaben 75 Cb. C. Stickstoff bei 10° und 0,754 M.; das Gas feucht.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	II.	III.	*B*)	*C*)	Mittel.
Kohlenstoff	—	—	53,74	—	53,74
Wasserstoff	—	—	7,11	—	7,11
Stickstoff	15,66	15,58	—	15,72	15,65
Sauerstoff	—	—	—	—	23,50
					100,00.

Jetzt muss man, obgleich es ausser Zweifel ist, dass die der Analyse unterworfene Substanz die Zusammensetzung des Albumins besitzt, sich die Frage stellen: ob das Mehl wirklich Albumin enthalte?

Das Albumin, welches wir dargestellt und analysirt haben, war gewiss identisch mit geronnenem Albumin. Aber wenn man annimmt, dass das Fibrin des Getreides in Wasser gelöst, oder wenigstens in einem besondern Zustande von Suspension existiren könne, so ist es klar, dass man durch Kochen, Abdampfen und die verschiedenen angewandten Mittel alle Substanzen, welche im Fibrin mit Albumin verbunden sind, entfernt und dieses im Zustande der Reinheit würde zurückgelassen haben.

Uebrigens bezieht sich diese Frage nicht blos auf das

Mehl, sie ist allgemeiner; man kann sie auf alles vegetabilische Albumin anwenden und in folgenden Worten wiederholen: Soll man das, was man vegetabilisches Albumin nennt, als einen in den Pflanzensäften präexistirenden Körper betrachten, oder als das Ergebniss der Zersetzung eines zusammengesetztern Körpers, aus welchem dieses Albumin käme?

Das animalische Albumin ist stets in alkalischen Flüssigkeiten enthalten. Diese alkalische Beschaffenheit scheint den Eigenschaften des flüssigen Albumins nicht entgegen zu sein.

Das vegetabilische Albumin findet sich dagegen beständig in neutralen oder sauren Flüssigkeiten.

Daher ist es von grossem Interesse, zu untersuchen, wie sich das mit Wasser verdünnte und neutralisirte, oder sogar sauer gemachte animalische Albumin unter dem Einflusse der Wärme oder anderer Agentien verhält.

In dieser Untersuchung sind uns Andral und Gavarret zuvorgekommen, und wir müssen uns begnügen, abzuwarten, bis sie die unternommene Untersuchung beendigt haben.

Hier folgt ein Ueberblick unserer Analysen des animalischen und vegetabilischen Albumins.

Mittel aus den Analysen des Albumins.

	Serum vom Schafe.	Serum vom Ochsen.	Serum vom Kalbe.	Serum des Menschen.	Albumin aus Eiweiss.	Albumin aus Mehl.
Kohlenstoff	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37	53,74
Wasserstoff	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10	7,11
Stickstoff	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77	15,65
Sauerstoff etc.	23,56	23,70	23,52	23,69	23,76	23,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Man sieht, dass die Zusammensetzung des Albumins immer dieselbe zu sein scheint; aber, um sich eine richtige Vorstellung davon zu machen, muss man die Zusammensetzung der Proteïas betrachten, worauf wir später zurückkommen werden.

Zusammensetzung des Caseïns.

Wir bezeichnen mit diesem Namen den Käsestoff (das Caseum) der Milch.

Die Schwierigkeiten, auf die man stösst, um das reine

Caseïn in seiner löslichen Form darzustellen, haben uns bestimmt, uns hauptsächlich mit der Analyse des Caseïns in seiner unlöslichen Form zu beschäftigen. Wir fügen hinzu, dass, wie alle seine Eigenschaften beweisen, diese zwei Körper zwei Varietäten, durch Dimorphismus derselben Substanz, darstellen.

Die ersten Analysen des Caseïns von Gay-Lussac und Thénard gaben mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff an, als dieser Körper enthält, was augenscheinlich von einer Verunreinigung des von ihnen analysirten Caseïns mit etwas Butter herrührte. Es bedarf in der That einer langen Digestion mit Aether, um sie gänzlich auszuziehen.

Seitdem hat man erkannt, und in Bezug darauf sind die Analysen von Mulder untadelhaft, dass das Caseïn in Betreff seiner Elementarzusammensetzung sich nicht vom Albumin unterscheide. Unsere Versuche bestätigen dieses Resultat durchaus.

Caseïn der Kuhmilch. — Wir stellten es aus abgerahmter Milch dar, welche bis fast zum Kochen erhitzt und durch einige Tropfen Essigsäure coagulirt wurde. Es wurde bis zur völligen Erschöpfung mit Wasser gewaschen, hierauf mit Alkohol und Aether behandelt, getrocknet und gepulvert. Nachdem es einer neuen Behandlung mit Aether unterworfen und hierauf bei 140° getrocknet worden war, wurde es als zur Analyse geeignet betrachtet. Wir erhielten folgende Resultate:

I. 0,400 rohe Substanz hinterliessen 0,004 oder 1 p.C. Asche.

II. 0,525 derselben Substanz gaben 67 Cb.C. Stickstoff bei 10° und 0,773 M.; das Gas feucht.

III. 0,508 derselben Substanz gaben 65 Cb.C. Stickstoff bei 7° und 0,772 M.; das Gas feucht.

IV. 0,583 derselben Substanz gaben 0,367 Wasser und 1,134 Kohlensäure.

V. 0,513 derselben Substanz gaben 0,324 Wasser und 0,997 Kohlensäure.

A) 0,208 einer neuen Probe gaben 0,002 = 0,96 p.C. Asche.

B) 0,650 derselben Probe gaben 0,408 Wasser und 1,264 Kohlensäure.

C) 0,469 derselben Probe gaben 63 Cb.C. Stickstoff bei 17° und 0,761 M.

Diese Zahlen führen zu folgendem Resultate:

	II.	III.	IV.	V.	B)	C)	Mittel.
Kohlenstoff	—	—	53,59	53,41	53,52	—	53,50
Wasserstoff	—	—	7,06	7,07	7,03	—	7,05
Stickstoff	15,77	15,78	—	—	—	15,77	15,77
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	—	—	23,68
							100,00.

Casein aus Ziegenmilch. — Wir erhielten es aus abgerahmter Milch, welche bei der Temperatur des Siedens durch Essigsäure coagulirt wurde. Das erhaltene Casein wurde denselben Reinigungen wie das von der Kuh unterworfen. Wir trockneten es, wie gewöhnlich, bei 140° im luftleeren Raume.

Es gab folgende Resultate:

I. 0,119 rohe Substanz hinterliessen 0,0065 oder 5,46 p.C. Asche.

II. 0,338 derselben Substanz gaben 0,205 Wasser und 0,628 Kohlensäure.

III. 0,343 derselben Substanz gaben 45 Cb.C. Stickstoff bei 22° und 0,762 M.; das Gas feucht.

IV. 0,377 derselben Substanz gaben 0,228 Wasser und 0,701 Kohlensäure.

Hieraus erhält man, folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	53,51	—	53,69	53,60
Wasserstoff	7,11	—	7,11	7,11
Stickstoff	—	15,78	—	15,78
Sauerstoff etc.	—	—	—	23,51
				100,00.

Casein von einer Eselin. — Wir stellten es dar, indem wir die natürliche Milch kochten und das Gerinnen durch einige Tropfen Essigsäure bewirkten. Das Reinigungsverfahren, welches für die vorhergehenden Arten von Casein gebraucht worden ist, wurde überdiess auf dieselbe Weise angewandt und, wie gewöhnlich, damit beendigt, dass es bei 140° im luftleeren Raume getrocknet wurde.

I. 0,156 rohe Substanz hinterliessen 0,0015 oder 0,96 p.C. Asche.

II. 0,378 derselben Substanz gaben 0,241 Wasser und 0,738 Kohlensäure.

III. 0,328 derselben Substanz gaben 46,5 Cb.C. Stickstoff bei 24,5° und 0,760 M.; das Gas feucht.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

Kohlenstoff	53,66
Wasserstoff	7,14
Stickstoff	16,00
Sauerstoff etc.	23,20
	100,00.

Caseïn von einem Schafe. — Die Milch wurde gekocht und einige Tropfen Essigsäure zugesetzt. Das unreine Caseïn wurde auf die schon angeführten Arten gereinigt. Wir erhielten folgende Resultate:

I. 0,164 rohe Substanz hinterliessen 0,002 od. 1,2 p.C. Asche.

II. 0,340 derselben Substanz gaben 0,213 Wasser und 0,660 Kohlensäure.

III. 0,396 derselben Substanz gaben 0,251 Wasser und 0,769 Kohlensäure.

IV. 0,521 derselben Substanz gaben 69 Cb. C. Stickstoff bei 16° und 0,768 M.

Man erhält hieraus folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	53,56	53,49	—	53,52
Wasserstoff	7,04	7,11	—	7,07
Stickstoff	—	—	15,80	15,80
Sauerstoff etc.	—	—	—	23,61
				100,00.

Caseïn aus Frauenmilch. — Die Frauenmilch hat so wenig Neigung zum Coaguliren, dass man sie vergeblich auf die Art behandelt, welche bei der Milch von Thieren ohne Mühe gelingt. Wir haben nur dadurch den Käsestoff extrahiren können, dass wir die Milch mit einem gleichen Volumen Alkohol mischten und das Gemisch bis zum Kochen erhitzten. Bald coagulirt es reichlich, und wenn die Flüssigkeit auf's Filter gebracht wird, bleibt das unreine Caseïn in der Consistenz eines Kleisters zurück.

Diese Masse muss, nachdem sie mit Alkohol und hierauf mit Wasser behandelt und getrocknet worden ist, zerrieben werden. Sie wird nun mit Aether so lange digerirt, bis dieser keine Spur einer fetten Substanz mehr löst.

Dieses gereinigte und bei 140° im luftleeren Raume getrocknete Caseïn gab folgende Resultate:

I. 0,206 Substanz hinterliessen 0,010 oder 4,85 p.C. Asche.

II. 0,538 Substanz gaben 0,329 Wasser und 1,004 Kohlensäure.

III. 0,345 Substanz gaben 45,5 Cb.C. Stickstoff bei 20° und 0,758 M.; das Gas feucht.

Diese Resultate geben endlich:

Kohlenstoff	53,47
Wasserstoff	7,13
Stickstoff	15,83
Sauerstoff etc.	23,57
	100,00.

Caseïn aus Blut. — Der Eine von uns hat oft bei der Analyse von krankhaftem Blute Körper gefunden, die er geneigt war, mit Caseïn zu verwechseln. Sie werden erhalten, wenn man geronnenes Blut mit schwachem und kochendem Alkohol behandelt und erkalten lässt. Der Alkohol setzt eine dem Caseïn analoge Substanz ab, die er beim Kochen gelöst hatte.

Gewisse Arten Blut gaben viel, andere wenig.

Es ist möglich und wahrscheinlich, dass die Gegenwart dieses Körpers mit der der weissen Kügelchen des Blutes zusammenhängt. Diess ist ein Punct, der sich leicht auf eine entschiedene Weise von einem Chemiker beweisen lässt, welchem ein Blut zu Gebote steht, das reich an den weissen Blutkügelchen ist, welche von Donné bei verschiedenen Individuen beobachtet worden sind.

Das Caseïn aus Blut wurde mit der grössten Sorgfalt durch starken Alkohol, Aether und Wasser gereinigt; es wurde bei 140° im luftleeren Raume getrocknet und lieferte folgende Resultate:

I. 0,148 rohe Substanz hinterliessen 0,001 oder 0,67 p.C. Asche.

II. 0,385 derselben Substanz gaben 0,244 Wasser und 0,753 Kohlensäure.

III. 0,500 derselben Substanz gaben 68,5 Cb.C. Stickstoff bei 20° und 0,763 M.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

Kohlenstoff	53,75
Wasserstoff	7,09
Stickstoff	15,87
Sauerstoff etc.	23,29
	100,00.

Die Analyse dieser Substanz stimmt daher mit der des Caseïns. Nichtsdestoweniger bleibt zu entscheiden übrig, ob man es als einen isomerischen Zustand des Albumins oder des eigentlichen Caseïns betrachten muss.

Wenn das Blut gewöhnliches Caseïn, welches dem aus Milch ähnlich ist, enthält, so sollte man glauben, dass es sich im Blute der Säugenden in grösserer Menge finden würde als im gewöhnlichen Blute. Sucht man jedoch das Caseïn in dem Serum des Blutes eines melkenden Schafes, so findet man es durch die gewöhnlichen Mittel nicht.

Dagegen finden wir in diesem Blute, wie in dem einiger kranken Individuen, ja selbst in dem einiger gesunden Personen, ein Coagulum, welches einen dem Caseïn analogen Stoff giebt.

Man muss daraus schliessen, dass, wenn das Blut Caseïn enthält, sich dieses in unlöslichem Zustande darin findet, indem es einen Theil irgend eines der im Blute in Suspension befindlichen Stoffe und insbesondere der Kügelchen ausmacht.

Aber bevor wir entscheiden, dass das Caseïn des Blutes diesen Namen verdient und dass es mit dem der Milch übereinstimmt, müssen wir die Eigenschaften dieser beiden Körper sorgfältig vergleichen, was sich nur bewerkstelligen lassen wird, wenn sich eine günstige Gelegenheit darbietet, sich die zu dieser Vergleichung nöthige Menge zu verschaffen.

Caseïn des Mehles. — Lässt man den rohen Gluten mit schwachem Alkohol sieden, so löst sich ein Theil des Productes und beim Erkalten des Alkohols setzt sich eine flockige Substanz ab, welche wir als analog dem Caseïn betrachtet haben und welche von dem Einen von uns in seinem Cursus von 1839 erwähnt worden ist.

Die Analyse wurde mit einem Producte angestellt, welches durch Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 140° im luftleeren Raume getrocknet worden war. Sie ergab folgende Resultate:

I. 0,130 Substanz gaben 0,001 Asche, d. i. 76 p. C.

II. 0,384 derselben Substanz gaben 0,245 Wasser und 0,747 Kohlensäure.

III. 0,363 derselben gaben 51 Cb. C. Stickstoff bei 22,5° und 0,762 M.

Zusammensetzung des Proteïns.

In allen früheren Analysen hatten wir das Albumin angewandt, wie es die Natur lieferte; es giebt jedoch einen bereits von Mulder betretenen Weg, durch welchen man sich einen organischen Körper verschaffen kann, der frei von Schwefel ist und dennoch die allgemeinen Eigenschaften der albuminösen Substanzen besitzt; dieser ist das Proteïn von Mulder.

Dieser Weg besteht darin, dass man die albuminhaltige Substanz in Kali löst; es bildet sich Schwefelkalium und eine Auflösung der animalischen Substanz in Alkali, so dass, wenn man hierauf eine Säure zusetzt, man einen Niederschlag der animalischen Substanz erhält, während sich sehr bemerkbar Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Zwar, wenn sich Schwefelkalium aus einer gewissen Menge Schwefel bildet, so muss sich eine verhältnissmässige Menge unterschwefligsaures Kali bilden und durch Zusatz von Säure eine gewisse Menge Schwefel wieder frei werden, welche sich mit der animalischen Substanz verbunden hat, wodurch sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den folgenden Analysen zu niedrig ergeben würde; nichtsdestoweniger haben wir uns versichert, dass die von uns aufgestellte Formel keine Veränderung erleiden kann.

Wir haben zuerst das durch Aether aus Caseïn erhaltene Proteïn untersucht.

Das durch Zusatz von Essig aus abgerahmter Milch erhaltene Coagulum wurde mit destillirtem Wasser gewaschen und gab, wenn es durch verdünnte Kalilauge gelöst wurde, eine helle Flüssigkeit, die durch Filtriren von der Butter getrennt wurde. Durch Zusatz von Essigsäure zu dieser Flüssigkeit entwickelt sich eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoffgas und es entsteht ein bedeutender flockiger Niederschlag, der, mit Wasser und Alkohol gewaschen, hierauf mit Aether behandelt und bei 140° im luftleeren Raume getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab:

I. 0,104 rohe Substanz hinterliessen 0,0015 oder 1,43 p. C. Asche.

II. 0,413 derselben Substanz gaben 0,260 Wasser und 0,810 Kohlensäure.

Aether behandelt werden, der eine grosse Menge dieses halbgeronnenen Fettes, womit sie gemengt ist, auszieht.

Es wird hierauf mit Alkohol und Wasser behandelt. Endlich wird die Substanz bei 140° im luftleeren Raume getrocknet.

I. 0,281 rohe Substanz hinterliessen 0,002 oder 0,70 p. C. Asche.

II. 0,634 derselben Substanz gaben 0,407 Wasser und 1,226 Kohlensäure.

III. 0,452 derselben Substanz gaben 59 Cb. C. Stickstoff bei 9,5° und 0,767 M.

IV. 0,475 derselben Substanz gaben 0,305 Wasser und 0,925 Kohlensäure.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	II. u. III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	53,05	53,49	53,27
Wasserstoff	7,17	7,18	7,17
Stickstoff	15,94	—	15,94
Sauerstoff etc.	23,84	—	23,62
	100,00		100,00.

Das Glutin ist demnach mit dem Albumin und Caseïn isomer. Es ist eine Substanz, deren Beschreibung fehlt und welche um so viel mehr Interesse darbietet, da sie, wie das Albumin und Caseïn, die Eigenschaft besitzt, sich durch Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und violettblau zu färben.

Das Glutin ist also durch seine besonderen Eigenschaften, seine Gegenwart im Weizen, durch seine Rolle, welche es im Kleber und in der Brodbereitung spielt, durch seine Identität mit dem Albumin und Caseïn, eine der interessantesten organischen Substanzen. Unglücklicherweise liefert der Kleber aus Weizen nicht viel Glutin. Vielleicht findet man andere Getreidearten, deren Mehl mehr und reineres Glutin und im Verhältnisse weniger Fibrin und Caseïn liefert. Wenn diese Vermuthung sich bestätigte, so würde die Untersuchung des Glutins sehr erleichtert werden, die wir bis auf eine Zeit verschieben, wo wir die vergleichende Prüfung verschiedener Mehlsorten werden beendigt haben.

Zusammensetzung des Proteïns.

In allen früheren Analysen hatten wir das Albumin angewandt, wie es die Natur lieferte; es giebt jedoch einen bereits von Mulder betretenen Weg, durch welchen man sich einen organischen Körper verschaffen kann, der frei von Schwefel ist und dennoch die allgemeinen Eigenschaften der albuminösen Substanzen besitzt; dieser ist das Proteïn von Mulder.

Dieser Weg besteht darin, dass man die albuminhaltige Substanz in Kali löst; es bildet sich Schwefelkalium und eine Auflösung der animalischen Substanz in Alkali, so dass, wenn man hierauf eine Säure zusetzt, man einen Niederschlag der animalischen Substanz erhält, während sich sehr bemerkbar Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Zwar, wenn sich Schwefelkalium aus einer gewissen Menge Schwefel bildet, so muss sich eine verhältnissmässige Menge unterschwefligsaures Kali bilden und durch Zusatz von Säure eine gewisse Menge Schwefel wieder frei werden, welche sich mit der animalischen Substanz verbunden hat, wodurch sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den folgenden Analysen zu niedrig ergeben würde; nichtsdestoweniger haben wir uns versichert, dass die von uns aufgestellte Formel keine Veränderung erleiden kann.

Wir haben zuerst das durch Aether aus Caseïn erhaltene Proteïn untersucht.

Das durch Zusatz von Essig aus abgerahmter Milch erhaltene Coagulum wurde mit destillirtem Wasser gewaschen und gab, wenn es durch verdünnte Kalilauge gelöst wurde, eine helle Flüssigkeit, die durch Filtriren von der Butter getrennt wurde. Durch Zusatz von Essigsäure zu dieser Flüssigkeit entwickelt sich eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoffgas und es entsteht ein bedeutender flockiger Niederschlag, der, mit Wasser und Alkohol gewaschen, hierauf mit Aether behandelt und bei 140° im luftleeren Raume getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab:

I. 0,104 rohe Substanz hinterliessen 0,0015 oder 1,43 p. C. Asche.

II. 0,413 derselben Substanz gaben 0,260 Wasser und 0,810 Kohlensäure.

III. 0,379 derselben Substanz gaben 0,239 Wasser und 0,745 Kohlensäure.

IV. 0,384 derselben Substanz gaben 51 Cb. C. Stickstoff bei 11,5° und 0,757 M.

Man erhält hieraus folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	54,40	54,32	—	54,36
Wasserstoff	7,11	7,09	—	7,10
Stickstoff	—	—	15,94	15,94
Sauerstoff etc.	—	—	—	22,60
				100,00.

Da wir einen grossen Werth auf diese Analysen legten, so haben wir alle denkbare Vorsicht angewandt, um uns ihrer vollkommenen Genauigkeit zu versichern.

Das aus Albumin erhaltene Protein hat uns dieselbe Zusammensetzung als das aus Käsestoff gegeben, wie man sogleich sehen wird.

Wir nahmen Serum von Ochsenblut und schlugen daraus das Albumin durch Alkohol nieder. Der Niederschlag wurde hinreichend mit Alkohol und hierauf mit Wasser gewaschen und wieder in einer wässrigen Kalilösung gelöst; nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, wodurch ein reichlicher Niederschlag erhalten wurde und sich sehr bemerkbar Schwefelwasserstoff entwickelte. Der Niederschlag, mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, hierauf bei 140° im luftleeren Raume getrocknet, gab folgende Resultate:

I. 0,250 rohe Substanz hinterliessen 0,003 od. 1,2 p.C. Asche.

II. 0,507 derselben Substanz gaben 0,322 Wasser und 0,999 Kohlensäure.

III. 0,368 derselben Substanz gaben 51 Cb. C. Stickstoff bei 22° und 0,762 M.

Diese geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	54,38
Wasserstoff	7,14
Stickstoff	15,92
Sauerstoff etc.	22,56
	100,00.

Die Formel, welche am besten mit dieser Zusammensetzung der Substanz stimmt, ist folgende:

löst; das Ausfällen desselben geht langsam und nicht ohne Schwierigkeit von Statten.

Es darf nicht zu viel Essigsäure zugesetzt werden, weil sich der Niederschlag mehr oder weniger löst, da das Legumin in dieser Säure völlig auflöslich ist.

Das Legumin wird mit Wasser befeuchtet und hierauf mit Alkohol gewaschen. Nach dieser Behandlung wird es getrocknet und gepulvert, um es mit Aether zu digeriren, der es von allen fetten Substanzen befreit. Es wird dann von Neuem bei 140° im luftleeren Raume getrocknet. Die so dargestellte Substanz haben wir der Analyse unterworfen.

Legumin aus Erbsen. — Dieses ist am leichtesten darzustellen. Auch halten wir seine Analyse für sicherer als die des Leguminus aus Bohnen, welches grosse Schwierigkeiten beim Extrahiren und Reinigen entgegenstellt. Wir erhielten folgende Resultate:

I. 0,155 rohe Substanz hinterliessen 0,003 Asche, dies ist 1,9 p. C.

II. 0,317 derselben Substanz gaben 0,195 Wasser und 0,575 Kohlensäure.

III. 0,323 derselben Substanz gaben 0,196 Wasser und 0,589 Kohlensäure.

IV. 0,460 derselben Substanz gaben 69 Cb. C. Stickstoff bei 14° und 0,763 M.; das Gas feucht.

V. 0,190 derselben Substanz gaben 29 Cb. C. Stickstoff bei 15° und 0,758 M.; das Gas feucht.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	50,41	50,66	—	—	50,53
Wasserstoff	6,96	6,86	—	—	6,91
Stickstoff	—	—	18,08	18,23	18,15
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	24,41
					100,00.

Legumin aus Linsen. — Es ist fast eben so leicht zu erhalten wie das aus Erbsen. Seine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,108 rohe Substanz hinterliessen 0,0005 oder 0,46 p. C. Asche.

II. 0,341 derselben Substanz gaben 0,201 Wasser und 0,626 Kohlensäure.

C_{48}	= 51,8
H_{80}	= 7,1
N_{12}	= 15,1
O_{18}	= 26,0
	100,0.

Zusammensetzung des Legumins.

Braconnot hat mit dem Namen *Legumin* eine stickstoffhaltige Substanz bezeichnet, die er in den Erbsen und Bohnen gefunden hatte. Er macht auf seine Analogie mit dem Caseïn aufmerksam.

Später hat Liebig in seinem Laboratorio eine grosse Anzahl Analysen des Legumins anstellen lassen, welche ihm eine mit dem Caseïn gleiche Zusammensetzung gaben. Er erhielt folgende Zahlen:

Kohlenstoff	54,14
Wasserstoff	7,16
Stickstoff	15,67
Sauerstoff etc.	23,03
	100,00.

Es fand sich also Braconnot's Vermuthung gerechtfertigt, und Alles schien zu beweisen, dass Caseïn und Legumin derselben Art angehören.

Indessen kann dem nicht so sein, wie die folgenden Resultate beweisen.

Das Legumin aus Erbsen, Bohnen und Linsen lässt sich mehr oder weniger leicht auf dem von Braconnot angeführten Wege ausziehen. Die gequetschte Substanz wird 2—3 Stunden mit lauem Wasser digerirt. Man zerreibt das Product in einem Mörser, um einen Brei zu bilden, zu welchem man sein gleiches Gewicht kaltes Wasser setzt. Nach Verlauf einer Stunde schüttet man das Ganze auf eine Leinwand und presst es aus. Die Flüssigkeit setzt, wenn sie ruhig stehen gelassen wird, eine gewisse Menge Stärkemehl ab. Man filtrirt sie, um sie klar zu erhalten, und setzt Essigsäure hinzu, die mit dem 8—10fachen Gewicht Wasser verdünnt ist.

Sobald man die Säure zusetzt, entsteht ein flockiger, sehr weisser Niederschlag, der sich leicht auf dem Filter sammeln

lässt; das Aussüssen desselben geht langsam und nicht ohne Schwierigkeit von Statten.

Es darf nicht zu viel Essigsäure zugesetzt werden, weil sich der Niederschlag mehr oder weniger löst, da das Legumin in dieser Säure völlig auflöslich ist.

Das Legumin wird mit Wasser befeuchtet und hierauf mit Alkohol gewaschen. Nach dieser Behandlung wird es getrocknet und gepulvert, um es mit Aether zu digeriren, der es von allen fetten Substanzen befreit. Es wird dann von Neuem bei 140° im luftleeren Raume getrocknet. Die so dargestellte Substanz haben wir der Analyse unterworfen.

Legumin aus Erbsen. — Dieses ist am leichtesten darzustellen. Auch halten wir seine Analyse für sicherer als die des Leguminș aus Bohnen, welches grosse Schwierigkeiten beim Extrahiren und Reinigen entgegenstellt. Wir erhielten folgende Resultate:

I. 0,155 rohe Substanz hinterliessen 0,003 Asche, dies ist 1,9 p. C.

II. 0,317 derselben Substanz gaben 0,195 Wasser und 0,575 Kohlensäure.

III. 0,323 derselben Substanz gaben 0,196 Wasser und 0,589 Kohlensäure.

IV. 0,460 derselben Substanz gaben 69 Cb. C. Stickstoff bei 14° und 0,763 M.; das Gas feucht.

V. 0,190 derselben Substanz gaben 29 Cb. C. Stickstoff bei 15° und 0,758 M.; das Gas feucht.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	50,41	50,66	—	—	50,53
Wasserstoff	6,96	6,86	—	—	6,91
Stickstoff	—	—	18,08	18,23	18,15
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	24,41
					100,00.

Legumin aus Linsen. — Es ist fast eben so leicht zu erhalten wie das aus Erbsen. Seine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,108 rohe Substanz hinterliessen 0,0005 oder 0,46 p. C. Asche.

II. 0,341 derselben Substanz gaben 0,201 Wasser und 0,626 Kohlensäure.

III. 0,367 derselben Substanz gaben 0,221 Wasser und 0,677 Kohlensäure.

IV. 0,446 derselben Substanz gaben 69 Cb. C. feuchtes Stickstoffgas bei 15° und 0,759 M.

Diess giebt in 100 Th.:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	50,35	50,58	—	50,46
Wasserstoff	6,59	6,72	—	6,65
Stickstoff	—	—	18,19	18,19
Sauerstoff etc.	—	—	—	24,70
				100,00.

Legumin aus Bohnen. — Es ist sehr schwer rein darzustellen, denn die Bohnen enthalten eine gummöse Substanz, welche, abgesehen vom Stärkemehl, die Bereitung sehr aufhält, indem sie das Filtriren und Aussüssen verhindert. Wir werden daher weniger die Zusammensetzung dieses Körpers als die der anderen Arten von Legumin beachten, weil es schwierig ist, dasselbe ganz von dieser gummiartigen Substanz zu befreien, ohne die Behandlung mit Wasser so lange fortzusetzen, bis das Legumin durch eine freiwillige Zersetzung, die es erleidet, unrein wird; wir erhielten folgende Resultate:

I. 0,109 rohe Substanz hinterliessen 0,0005 oder 0,46 p. C. Asche.

II. 0,306 derselben Substanz gaben 0,187 Wasser und 0,567 Kohlensäure.

III. 0,3255 derselben Substanz gaben 49 Cb. C. Stickstoff bei 18,5° und 0,765 M.

Oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	50,69
Wasserstoff	6,81
Stickstoff	17,58
Sauerstoff etc.	24,92
	100,00.

Gewöhnlich findet man zu wenig Stickstoff, welches von der Schwierigkeit, es ganz von gummiartiger Substanz zu befreien, herrührt.

Wir geben in Folgendem einen Ueberblick unserer Untersuchungen über das Legumin der Hülsenfrüchte.

I. 0,266 der rohen Substanz hinterliessen 0,002 oder 0,75 p. C. Asche.

II. 0,470 derselben Substanz gaben 0,282 Wasser und 0,869 Kohlensäure.

III. 0,421 derselben Substanz gaben 67 Cb. C. Stickstoff bei 16° und 0,764 M.; das Gas feucht.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	50,80
Wasserstoff	6,71
Stickstoff	18,80
Sauerstoff etc.	23,69
	100,00.

Man ersieht deutlich aus den Analysen dieser Substanz, dass sie übrigens durch ihre Eigenschaften mit dem Legumin identisch ist, da sie genau dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Wenn sich auch wirklich der Stickstoff höher als bei dem andern ergiebt, so sind wir doch geneigt, zu glauben, dass diess nur von der Schwierigkeit, das Legumin rein aus den Erbsen auszuziehen, herrühre, welche Schwierigkeit noch grösser bei dem Legumin aus Bohnen hervortritt, wenn man es von der geringsten Spur gummiartiger Substanz befreien will, ohne dass sich Legumin durch freiwillige Zersetzung verändere.

Wir stehen daher keinen Augenblick an, die Substanz aus süssen Mandeln als Legumin anzusehen, indem wir übrigens den Körper aus Mandeln für geeigneter halten als die aus den Samen der Leguminosen selbst erhaltenen Producte, die wahre Zusammensetzung des Legumins anzugeben.

Legumin aus Pflaumenkernen. — Es wurde auf dieselbe Art wie das aus den süssen Mandeln erhalten und mit derselben Vorsicht gereinigt und getrocknet. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,150 rohe Substanz hinterliessen 0,001 oder 0,67 p. C. Asche.

II. 0,457 derselben Substanz gaben 0,275 Wasser und 0,848 Kohlensäure.

III. 0,429 derselben Substanz gaben 68 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 17° und 0,764 M.

Man erhält hieraus:

I. 0,391 dieses Körpers hinterliessen 0,0025 Asche; dies macht 0,63 p.C.

II. 0,710 desselben Körpers gaben 0,427 Wasser und 1,317 Kohlensäure.

III. 0,637 desselben Körpers gaben 98 Cb.C. Stickstoff bei 8° und 0,761 Barometerstand; das Gas feucht.

IV. 0,487 desselben Körpers gaben 74 Cb.C. Stickstoff bei 8° und 0,761 M.; das Gas feucht.

V. 0,402 desselben Körpers gaben 62,5 Cb.C. Stickstoff bei 8,5° und 0,759 M.; das Gas feucht.

VI. 0,390 desselben Körpers gaben 61 Cb.C. Stickstoff bei 6° und 0,762 M.; das Gas feucht.

Diese Resultate führen auf folgende Zahlen:

	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
Kohlenstoff	50,94	—	—	—	—	50,94
Wasserstoff	6,72	—	—	—	—	6,72
Stickstoff	—	19,21	18,51	18,70	19,23	18,93
Sauerstoff etc.	—	—	—	—	—	23,41
						100,00.

Von einer andern Probe, einer aus süssen Mandeln, wie die vorhergehende, bereiteten Substanz, erhielten wir folgende Zahlen:

I. 0,146 rohe Substanz gaben 0,001 oder 0,68 p.C. Asche.

II. 0,365 derselben Substanz gaben 0,219 Wasser und 0,678 Kohlensäure.

III. 0,670 derselben Substanz gaben 108 Cb.C. Stickstoff bei 19,5° und 0,756 M.; das Gas feucht.

IV. 0,332 derselben Substanz gaben 54 Cb.C. Stickstoff bei 15,5° und 0,757 M.; das Gas feucht.

Hieraus erhält man folgende Resultate:

	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	50,93	—	—	50,93
Wasserstoff	6,70	—	—	6,70
Stickstoff	—	18,53	19,01	18,77
Sauerstoff etc.	—	—	—	23,60
				100,00.

Wir stellten endlich noch mit einer dritten Probe Analysen an und erhielten folgende Resultate:

Legumin aus weissem Senf. — Wenn die Körner des weissen Senfes gepulvert und hierauf 2—3 Stunden mit kaltem Wasser digerirt werden, so erhält man eine Lösung, die sich ganz wie die vorhergehenden verhält; diese, mit Essigsäure behandelt, giebt Legumin, welches, wie gewöhnlich gereinigt und getrocknet, uns folgende Resultate gab:

I. 0,153 rohe Substanz hinterliessen 0,002 od. 1,3 p.C. Asche.

II. 0,350 derselben Substanz gaben 0,209 Wasser und 0,644 Kohlensäure.

III. 0,436 derselben Substanz gaben 65 Cb.C. Stickstoff bei 7° und 0,769 M.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

Kohlenstoff	50,83
Wasserstoff	6,72
Stickstoff	18,58
Sauerstoff etc.	23,87
	100,00.

Die Zusammenstellung der Untersuchungen des aus verschiedenen Samen erhaltenen Legumins, welches wir untersuchten, ist folgende:

Mittel aus den Analysen des Legumins.

	süssen Mandeln.			Aus Pflaumenkernen.	Aprikosenkernen.	weissem Senf.	Haselnüssen.
Kohlenst.	50,94	50,93	50,80	50,93	50,72	50,83	50,73
Wasserst.	6,72	6,70	6,71	6,73	6,65	6,72	6,95
Stickstoff	18,93	18,77	18,80	18,64	18,78	18,58	18,76
Sauerstoff etc.	23,41	23,60	23,69	23,70	23,85	23,87	23,56
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ist demnach ausser Zweifel, dass diese Körper identisch sind.

Eigenschaften des Legumins.

Es existirt unstreitig eine besondere stickstoffhaltige Substanz, welche in den Vegetabilien sehr verbreitet ist, da sie sich in allen Hülsenfrüchten, die wir untersuchten, fand, so

Kohlenstoff	50,93
Wasserstoff	6,73
Stickstoff	18,64
Sauerstoff etc.	23,70
	100,00.

Legumin aus Apricosenkernen. — Es wurde wie die vorigen dargestellt und gereinigt. Seine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,101 rohe Substanz hinterliessen 0,0005 oder 0,5 p. C. Asche.

II. 0,352 derselben Substanz gaben 0,210 Wasser und 0,652 Kohlensäure.

III. 0,422 derselben Substanz gaben 65,5 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 10° und 0,762 M.

Diese Resultate geben in 100 Th.:

Kohlenstoff	50,72
Wasserstoff	6,65
Stickstoff	18,78
Sauerstoff etc.	23,85
	100,00.

Legumin aus Haselnüssen. — Es wird erhalten, wenn die vorher zerstossenen Haselnusskerne mit kaltem Wasser 2 bis 3 Stunden digerirt werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf durch sehr verdünnte Essigsäure ausgefällt. Das gebildete Coagulum wird mit Wasser und Alkohol behandelt, getrocknet, gepulvert und mit Aether erschöpft. Die so gereinigte Substanz wurde bei 140° im luftleeren Raume getrocknet und gab folgende Resultate bei der Analyse:

I. 0,342 rohe Substanz gaben 0,0035 oder 1 p. C. Asche.

II. 0,427 derselben Substanz gaben 0,265 Wasser- und 0,787 Kohlensäure.

III. 0,340 derselben Substanz gaben 53,3 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 11° und 0,751 M. Barometerstand.

In 100 Th. geben diese Zahlen:

Kohlenstoff	50,73
Wasserstoff	6,95
Stickstoff	18,76
Sauerstoff etc.	23,56
	100,00.

Legumin aus weissem Senf. — Wenn die Körner des weissen Senfes gepulvert und hierauf 2—3 Stunden mit kaltem Wasser digerirt werden, so erhält man eine Lösung, die sich ganz wie die vorhergehenden verhält; diese, mit Essigsäure behandelt, giebt Legumin, welches, wie gewöhnlich gereinigt und getrocknet, uns folgende Resultate gab:

I. 0,153 rohe Substanz hinterliessen 0,002 od. 1,3 p.C. Asche.

II. 0,350 derselben Substanz gaben 0,209 Wasser und 0,644 Kohlensäure.

III. 0,436 derselben Substanz gaben 65 Cb.C. Stickstoff bei 7° und 0,769 M.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

Kohlenstoff	50,83
Wasserstoff	6,72
Stickstoff	18,58
Sauerstoff etc.	23,87
	100,00.

Die Zusammenstellung der Untersuchungen des aus verschiedenen Samen erhaltenen Legumins, welches wir untersuchten, ist folgende:

Mittel aus den Analysen des Legumins.

	süssen Mandeln.		Aus Pflaumenkernen.	Aprikosenkernen.	weissem Senf.	Haselnüssen.
Kohlenst.	50,94	50,93	50,80	50,93	50,72	50,83	50,73
Wasserst.	6,72	6,70	6,71	6,73	6,65	6,72	6,95
Stickstoff	18,93	18,77	18,80	18,64	18,78	18,58	18,76
Sauerstoff etc.	23,41	23,60	23,69	23,70	23,85	23,87	23,56
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ist demnach ausser Zweifel, dass diese Körper identisch sind.

Eigenschaften des Legumins.

Es existirt unstreitig eine besondere stickstoffhaltige Substanz, welche in den Vegetabilien sehr verbreitet ist, da sie sich in allen Hülsenfrüchten, die wir untersuchten, fand, so

wie in den Kernen der Rosaceen, die wir uns verschaffen konnten, enthalten war und die sich uns endlich im Samenkorn einer Crucifere in grosser Menge darbot.

Diese stickstoffhaltige Substanz spielt sicherlich in der Ernährung einiger Thiere, so wie sogar in der des Menschen, eine bedeutende Rolle.

Es war daher nöthig, dieselbe sorgfältig zu untersuchen, sowohl um sie zu beschreiben, als zu erfahren, in welcher Beziehung sie sich unterscheidet oder anderen neutralen stickstoffhaltigen Körpern der vegetabilischen Oekonomie ähnelt.

Das durch verdünnte Essigsäure aus concentrirten Lösungen gefällte Legumin hat stets ein perlmutterartiges und schimmerndes Ansehen; aus einer verdünnten Lösung fällt es in Flocken nieder.

Es ist in kaltem Alkohol und in Aether unlöslich; siedendes Wasser löst es nicht. Von schwachem Alkohol wird es beim Kochen nicht gelöst.

Kaltes Wasser löst dagegen grosse Mengen davon auf. Wenn die Flüssigkeit hierauf bis nahe zum Sieden erhitzt wird, so gerinnt es und schlägt sich in zusammenhängenden Flocken nieder, die sehr dem coagulirten Albumin ähneln.

Es erhellt hieraus, dass, wenn man mit einer wässrigen Lösung arbeitet, die Legumin und Albumin zugleich enthält, und dieses Gemenge durch Kochen coagulirt, das Product allemal Albumin und Legumin enthalten wird, welches bei der Analyse Mittelwerthe zwischen diesen geben wird, welche die Zusammensetzung beider Substanzen zugleich vorstellen.

Concentrirte Essigsäure, mit dem perlmutterglänzenden Niederschlage zusammengebracht, wird von diesem absorbirt und bewirkt, dass er sich aufbläht und halbdurchscheinend wird; der erhaltene Körper löst sich völlig in kochendem Wasser. Durch Abdampfen erhält man eine gummiartige Substanz, die sich in Wasser wieder lösen lässt und welche die Zusammensetzung des Legumins besitzt, wie man aus folgenden Zahlen sehen wird.

I. 0,458 roher Substanz gaben 0,278 Wasser und 0,851 Kohlensäure.

II. 0,244 derselben Substanz gaben 39,5 Cb. C. Stickstoff bei 22° und 0,759 M.

Die Substanz hinterliess keine bemerkbare Menge Asche; man hat daher in 100 Theilen:

Kohlenstoff	50,67
Wasserstoff	6,74
Stickstoff	18,75
Sauerstoff etc.	23,84
	100,00.

Wird verdünnte Essigsäure zu einer Auflösung von Legumin gesetzt, so schlägt es sich augenblicklich nieder. Ein Ueberschuss von Säure löst den entstandenen Niederschlag wieder auf und die Flüssigkeit wird sofort hell, ohne dass das Legumin das gelatinöse Ansehen annimmt, welches eben erwähnt wurde. Sättigt man die überschüssige Säure mit Ammoniak, so schlägt sich das Legumin von Neuem nieder. Ein Ueberschuss von Ammoniak löst es wieder auf.

Von den Säuren ist es die Chlorwasserstoffsäure, deren Einwirkung wir besonders untersuchen mussten. Verdünnte schlägt, wie die Essigsäure, das Legumin nieder, concentrirte löst es auf und die Lösung nimmt sofort die blauviolette Farbe an, welche die dem Albumin analogen Substanzen charakterisirt. Beim Legumin ist die Farbe sogar sehr schön und tief.

Von verdünnter so wie von concentrirter Schwefelsäure wird das Legumin gleichfalls gefällt. Wenn man trocknes Legumin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt, so löst es sich langsam auf und färbt sich braun, ohne Leimzucker zu erzeugen; wenigstens haben wir dessen Vorhandensein nicht nachweisen können.

Verdünnte Salpetersäure fällt das Legumin, wie die vorhergehenden. Concentrirte löst es aber unter Entwickelung von salpetriger Säure auf.

Phosphorsäure mit 3 At. Wasser schlägt das Legumin ebenfalls nieder, welche Eigenschaft nicht erlaubt, es mit dem Albumin zu verwechseln.

Kali, Natron und Ammoniak lösen das Legumin in der Kälte auf. In der Wärme wird es von den beiden ersten unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt.

Baryt und Kalk zersetzen es in der Siedehitze beim

Vorhandensein von Wasser; es bilden sich lösliche Salze dieser Basen, und Ammoniak entweicht. Es bildet sich demnach eine Säure, die später untersucht werden soll.

Unter den Substanzen, deren Einwirkung auf das Legumin merkwürdig war, zeichnet sich besonders das *Lab* aus, welches in Bezug auf seine bekannte Einwirkung auf das Casein der Gegenstand einer besondern Prüfung zu werden verdiente.

100 Cb. C. einer concentrirten Leguminlösung, mit 10—12 Tropfen flüssigen Labs, wie man es in Paris zur Käsebereitung verkauft, zusammengebracht, hatten nach Verlauf von 24 Stunden eine vollkommene Gerinnung des Legumins erzeugt, welches sich auf dem Boden des Gefässes als eine gummiartige Masse abgesetzt hatte. Während der ersten Stunden der Einwirkung blieb die Flüssigkeit hell, wodurch jede Idee irgend einer Einwirkung von Seiten der freien Säure des Labs beseitigt wird.

Die Ausfällung durch Lab war übrigens vollkommen, denn Essigsäure, vorsichtig zur übrig gebliebenen Flüssigkeit gebracht, brachte nicht die geringste Trübung hervor.

Die durch Lab coagulirte Substanz endlich war Legumin, wie die folgenden Analysen zeigen:

I. 0,600 rohe Substanz gaben 0,375 Wasser und 1,113 Kohlensäure.

II. 0,1865 derselben Substanz gaben 30,5 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 14° und 0,758 M.

Diese Zahlen bedürfen keiner Correction, denn die Substanz enthielt keine Spur Asche. Sie geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	50,41
Wasserstoff	6,92
Stickstoff	19,00
Sauerstoff etc.	23,67
	100,00.

Alle angeführten Versuche wurden mit aus süssen Mandeln bereitetem Legumin angestellt, welches wir am leichtesten rein darstellen konnten.

Sie führen darauf, das Legumin als einen besondern Körper zu betrachten, der sich sowohl durch seine Zusammensetzung als durch seine Eigenschaften charakterisirt.

In der That, das Legumin wird, wie das Albumin, durch Kochen coagulirt, aber Phosphorsäure mit 3 At. Wasser schlägt es aus seinen Lösungen nieder.

Das Legumin wird durch Lab coagulirt, wie das Caseïn; von diesem unterscheidet es sich aber dadurch, dass es durch blosse Wärme gerinnt.

Das Legumin wird in der Kälte von schwacher Essigsäure gefällt, durch concentrirtere Säure wird es aber wieder aufgelöst. Es ist hinreichend, in dieser Beziehung das Caseïn mit dem Legumin zu vergleichen, um zu sehen, dass, trotz einigen Analogien, diese Einwirkung von Essigsäure grosse Verschiedenheiten darbietet. Das Caseïn ist viel weniger leicht zu fällen, wenn man nicht Wärme dabei einwirken lässt; es ist weniger leicht, es in concentrirter Essigsäure wieder aufzulösen; endlich schien es sich nicht in verdünnter Essigsäure aufzulösen, welche in hinreichender Menge das Legumin sofort löst.

Nimmt man also an, dass das Legumin Albumin oder Caseïn enthält, so kann man es als eine besondere Verbindung betrachten, in welcher diese Körper mit anderen Verbindungen vereinigt sind. Es würde leicht sein, verschiedene Formeln aufzustellen, welche die muthmaasslichen Beziehungen zwischen dem Caseïn und Legumin zeigen würden. Die Aufstellung derselben könnte jedoch in keinem Falle von Werth sein.

Die rohe Formel, welche am besten die Zusammensetzung des Legumins vorstellt, ist folgende:

$$\begin{aligned} C_{48} &= 50{,}9 \\ H_{74} &= 6{,}5 \\ N_{15} &= 18{,}5 \\ O_{17} &= 24{,}1 \\ \hline & 100{,}0. \end{aligned}$$

Es versteht sich, dass wir diese Formel nicht als bestimmt annehmen; sie hat blos den Zweck, zu zeigen, auf welche Art die Zusammensetzung des Legumins sich von der des Caseïns und Albumins unterscheidet.

Wir beendigen die Beschreibung dieses Körpers, indem wir noch eine wissenswerthe Eigenschaft hervorheben, nämlich die, dass die Früchte, welche ihre nährende Kraft dem Le-

gumin verdanken, bessere Nahrungsmittel werden, wenn sie gekocht, als wenn sie roh sind; es dient also vorzüglich das coagulirte und nicht das lösliche Legumin zur Verdauung.

Eigenschaften des Fibrins.

Das aus dem Blute der Pflanzenfresser erhaltene Fibrin hat uns stets dieselbe Elementarzusammensetzung gegeben; das des Menschen und das des Hundes zeigte sich bisweilen etwas reicher an Stickstoff.

Zwischen dem Fibrin eines Kalbes und eines Ochsen haben wir keinen Unterschied gefunden.

Die aus dem Kleber des Weizens dargestellte Substanz, die der Eine von uns mit dem Namen Fibrin bezeichnete, besitzt in der That eine Zusammensetzung, welche sich der des Fibrins der Pflanzenfresser nähert.

Alle diese unter sich wenig verschiedenen Fibrinarten können in Bezug auf ihre Elementarzusammensetzung keineswegs mit Albumin oder Caseïn verwechselt werden. Sie enthalten immer etwas weniger Kohlenstoff und viel mehr Stickstoff.

Man würde sich sogar eine ziemlich richtige Idee von der Elementarzusammensetzung des Fibrins machen, wenn man es als eine Verbindung von Caseïn oder Albumin mit Ammoniak betrachtete. Folgender Versuch würde sogar für den ersten Augenblick diese Ansicht bestätigen.

Wenn man gut ausgewaschenes Fibrin längere Zeit mit Wasser kochen lässt, so destillirt eine unzweifelhaft ammoniakhaltige Flüssigkeit über. Die rückständige unlösliche Substanz besitzt folgende Zusammensetzung, nämlich die des Albumins.

Fibrin des Menschen, durch kochendes Wasser erschöpft.

I. 0,114 rohe Substanz hinterliessen 0,0015 oder 1,3 p. C. Asche.

II. 0,333 derselben Substanz gaben 0,210 Wasser und 0,645 Kohlensäure.

III. 0,382 derselben Substanz gaben 52,5 Cb. C. Stickstoff bei 21,5° und 0,762 M.; das Gas feucht.

Dies führt zu folgenden Zahlen:

Kohlenstoff	53,49
Wasserstoff	7,09
Stickstoff	15,88
Sauerstoff etc.	23,54
	100,00.

Um diese Vermuthung vollständig zu beweisen, lösten wir Fibrin vom Ochsen in einer kalten wässrigen Lösung von Kali, die auf 1 Liter Wasser 5 Grm. Kali enthielt. Die Flüssigkeit wurde mit Essigsäure behandelt, wodurch wir einen Niederschlag erhielten, der uns genau die Zusammensetzung des angewandten Fibrins gab, nämlich:

I. 0,140 rohe Substanz hinterliessen 0,001 oder 0,71 p. C. Asche.

II. 0,481 derselben Substanz gaben 0,304 Wasser und 0,930 Kohlensäure.

III. 0,6465 derselben Substanz gaben 95 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 21° und 0,756 M.

Aus diesen Resultaten erhält man folgende Zahlen:

Kohlenstoff	53,11
Wasserstoff	7,06
Stickstoff	16,78
Sauerstoff	23,05
	100,00.

Es folgt hieraus, dass das Fibrin die Eigenschaft besitzt, sich in Kali zu lösen, ohne seinen Ueberschuss an Stickstoff zu verlieren, was nicht der Fall sein würde, wenn er wirklich als Ammoniak darin enthalten wäre.

Bouchardat hat gezeigt, dass das Fibrin und die Entzündungshaut des Blutes durch diese verlängerte Einwirkung des kochenden Wassers an die Flüssigkeit eine Substanz abgiebt, welche er für Gelatine hält, wenigstens wenn sie aus der Entzündungshaut des Blutes ausgezogen und durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten wird.

Die Trennung des Fibrins in zwei Körper, wovon der eine mit dem coagulirten Albumin und der andere mit der Gelatine identisch ist, würde ganz natürlich erklären, warum das Fibrin mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff als das Albumin enthalte, da diese mit der Gallerte selbst der Fall ist.

Bei der Uebersicht unserer sämmtlichen Analysen des Fi-

brins fanden wir bald, dass das Verhältniss der Gelatine, welche man zur Erklärung des Stickstoffgehaltes darin annehmen müsste, alle Wahrscheinlichkeit überschritt. Wir versuchten, diese Gelatine darzustellen, und wir haben uns niemals von einer Entwickelung von Ammoniak überzeugen können, welche stets beim Kochen des Fibrins stattfindet. Andrerseits hat uns die in Wasser gelöste Substanz nicht die Eigenschaft gezeigt, zu Gallerte zu werden, welche bis jetzt den wesentlichsten Charakter der Gelatine ausmachte.

Diese Substanz wird allerdings, wie die Gelatine, durch Gerbsäure gefällt, aber sie fällt auch durch Salpetersäure, wie die albuminösen Substanzen.

Ihre Elementarzusammensetzung endlich stimmt nicht mit der der Gelatine, wie man aus der folgenden Analyse sehen kann:

I. 0,109 rohe Substanz hinterliessen 0,012 od. 11 p. C. Asche. Diess zeigt, dass das Fibrin lösliche Salze enthält, die sich in Wasser lösen und welche die organische Substanz begleiten. Die blassröthlich gefärbte Asche bläut das schwach geröthete Lakmuspapier nicht.

II. 0,210 derselben Substanz gaben 0,114 Wasser und 0,327 Kohlensäure.

III. 0,342 derselben Substanz gaben 38,5 Cb. C. Stickstoff bei 18° und 0,763 M.

A) 0,096 derselben Substanz hinterliessen 0,010 oder 10,4 p. C. Asche.

B) 0,258 derselben Substanz gaben 0,145 Wasser und 0,408 Kohlensäure.

C) 0,216 derselben Substanz gaben 24 Cb. C. Stickstoff bei 20° und 0,766 M.; das Gas feucht.

D) 0,367 derselben Substanz gaben 43 Cb. C. feuchtes Stickstoffgas bei 21,5° und 0,759 M.

Alle diese Analysen wurden mit Substanzen angestellt, die durch Alkohol ausgezogen und hierauf bei 140° im luftleeren Raume getrocknet worden waren.

Aus diesen Resultaten erhält man folgende Zahlen:

der Pflanzenfresser ganz ähnliche Zusammensetzung darbietet, doch solche Eigenschaften besitzt, dass man vielleicht auch künftig genöthigt sein wird, einen Unterschied zwischen diesen Körpern anzunehmen.

In dem Blute des Rindes ist ein Stoff, welcher mit dem Casein sowohl durch die Zusammensetzung als durch die Eigenschaften zusammenzufallen scheint.

Das Mehl des Getreides enthält gleichfalls eine Substanz, welche man dem Casein gleichstellen kann und welche wenigstens die Elementarzusammensetzung und die wesentlichsten Eigenschaften desselben darbietet.

Endlich besitzen das Casein aus der Milch der pflanzenfressenden Thiere, das aus der Milch der Frauen, das Casein des Blutes und das des Mehles genau dieselbe Zusammensetzung als das Albumin, weshalb diese beiden Substanzen sicherlich isomerisch sind.

3) Es ist diess nicht der Fall mit der merkwürdigen und wahrhaft verschiedenen Substanz, die einen Theil der Mandelmilch bildet und welche von Proust, Vogel, Liebig und anderen Chemikern als identisch mit dem thierischen Casein bezeichnet worden ist. Dieser Stoff enthält ohne allen Zweifel mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff als das thierische Casein und als das wahrhafte Pflanzencasein, nämlich als das der Getreidearten. Es findet sich mit gleicher Zusammensetzung und denselben Eigenschaften in der gewöhnlichen Mandel, in den Kernen der Pflaume, der Apricose, der Haselnuss und des weissen Senfes, in den Bohnen, Erbsen und Linsen wieder.

Diese merkwürdige Substanz nähert sich in der Zusammensetzung der Gelatine, aber unterscheidet sich gänzlich davon rücksichtlich ihrer Eigenschaften. Sie verdient eine besondere Aufmerksamkeit wegen ihres reichlichen Vorkommens in den Nahrungsmitteln, welche wir angeführt haben, und wegen der unzweifelhaften Rolle, welche sie darin spielt und von der man sich leicht eine Vorstellung machen kann, wenn man sich erinnert, dass die Substanz, wenn sie in Salzsäure aufgelöst ist, ihr genau die Eigenschaften mittheilt als das Albumin, so dass man glauben kann, diese Substanz gebe unter dem Einflusse des Magensaftes dieselben löslichen Producte als das Albumin selbst.

$C_{48} = 48,8$
$H_{84} = 7,0$
$N_{12} = 14,2$
$O_{22} = 30,0$
100,0,

welche etwas zu viel Wasserstoff und Kohlenstoff und nicht genug Stickstoff giebt; oder besser durch:

$C_{48} = 48,4$
$H_{80} = 6,7$
$N_{13} = 15,3$
$O_{22} = 29,6$
100,0,

welche etwas zu viel Stickstoff giebt.

Jedoch würde es unnütz sein, für eine Substanz, die wahrscheinlich nur ein Gemenge ist, genauere Formeln zu suchen. Diese reichen hin, um die Grenzen festzustellen, zwischen welchen die Formeln der näheren Bestandtheile, die das Gemenge ausmachen, variiren können.

Endlich besitzt diese Substanz die allgemeine Eigenschaft der albuminösen Substanzen, denn sie löst sich in Chlorwasserstoffsäure und theilt ihr bald eine violette Farbe mit.

Die weiter oben angegebenen Zahlen scheinen darauf hinzuweisen, dass das Fibrin Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, um Wasser zu bilden, enthalte.

Uebersicht der Resultate.

1) Die so eben vorgelegten Versuche stellen, wie uns scheint, auf eine bestimmte Art fest, dass das Albumin in allen Thieren und noch mehr in allen Flüssigkeiten eines und desselben Thieres dieselbe Zusammensetzung besitze.

Das Pflanzenalbumin ist in Beziehung auf die Elementarzusammensetzung durch nichts vom Thieralbumin verschieden; nur ist es nicht von freiem Natron begleitet, was bei dem thierischen Albumin gewöhnlich der Fall ist.

2) Das Caseïn aus der Milch der Pflanzenfresser hat sich stets von einer ähnlichen Zusammensetzung und von fast identischen Eigenschaften gezeigt. Bei dem Menschen, welcher sich durch seine Lebensart am meisten den Fleischfressern nähert, giebt die Milch ein Caseïn, welches, obgleich es eine dem Caseïn

der Pflanzenfresser ganz ähnliche Zusammensetzung darbietet, doch solche Eigenschaften besitzt, dass man vielleicht auch künftig genöthigt sein wird, einen Unterschied zwischen diesen Körpern anzunehmen.

In dem Blute des Rindes ist ein Stoff, welcher mit dem Casein sowohl durch die Zusammensetzung als durch die Eigenschaften zusammenzufallen scheint.

Das Mehl des Getreides enthält gleichfalls eine Substanz, welche man dem Casein gleichstellen kann und welche wenigstens die Elementarzusammensetzung und die wesentlichsten Eigenschaften desselben darbietet.

Endlich besitzen das Casein aus der Milch der pflanzenfressenden Thiere, das aus der Milch der Frauen, das Casein des Blutes und das des Mehles genau dieselbe Zusammensetzung als das Albumin, weshalb diese beiden Substanzen sicherlich isomerisch sind.

3) Es ist diess nicht der Fall mit der merkwürdigen und wahrhaft verschiedenen Substanz, die einen Theil der Mandelmilch bildet und welche von Proust, Vogel, Liebig und anderen Chemikern als identisch mit dem thierischen Casein bezeichnet worden ist. Dieser Stoff enthält ohne allen Zweifel mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff als das thierische Casein und als das wahrhafte Pflanzencasein, nämlich als das der Getreidearten. Es findet sich mit gleicher Zusammensetzung und denselben Eigenschaften in der gewöhnlichen Mandel, in den Kernen der Pflaume, der Apricose, der Haselnuss und des weissen Senfes, in den Bohnen, Erbsen und Linsen wieder.

Diese merkwürdige Substanz nähert sich in der Zusammensetzung der Gelatine, aber unterscheidet sich gänzlich davon rücksichtlich ihrer Eigenschaften. Sie verdient eine besondere Aufmerksamkeit wegen ihres reichlichen Vorkommens in den Nahrungsmitteln, welche wir angeführt haben, und wegen der unzweifelhaften Rolle, welche sie darin spielt und von der man sich leicht eine Vorstellung machen kann, wenn man sich erinnert, dass die Substanz, wenn sie in Salzsäure aufgelöst ist, ihr genau die Eigenschaften mittheilt als das Albumin, so dass man glauben kann, diese Substanz gebe unter dem Einflusse des Magensaftes dieselben löslichen Producte als das Albumin selbst.

Alles führt zu der Vermuthung, diese Substanz bestehe aus einem Gemenge oder einer Verbindung des Albumins oder des Caseïns mit einem andern Producte; aber da sich dieses Gemenge in Verhältnissen bildet, welche beständig zu sein scheinen, so kann man ohne irgend einen Nachtheil den Namen Legumin beibehalten, welcher von Braconnot zur Bezeichnung des aus den Bohnen und den Erbsen gezogenen Stoffes vorgeschlagen wurde.

Das Legumin bildet mithin für den Physiologen eine Substanz, welche analog dem Albumin oder dem Caseïn, aber mit einem an Stickstoff reichern Körper gemengt, oder auch vielleicht verbunden ist, welcher die wichtigsten Eigenschaften abändert.

Kein Zweifel, dass die nährende Kraft der Gemüse zum grössten Theil durch den Gehalt an Legumin bedingt sei, aber es würde doch voreilig sein, dieser Substanz eine positive Rolle, gleich der des Albumins oder des Caseïns zuzuschreiben. Ein Theil der Elemente des Legumins befindet sich in einem besondern und eigenthümlichen Zustande, welcher sie wahrscheinlich weniger geeignet macht, als Nahrungsmittel zu dienen, als diejenigen, welche in der Art verbunden sind, genau die Zusammensetzung des Albumins und des Caseïns erzeugen zu können.

4) Es erhellt aus der Gesammtheit der Eigenschaften des Fibrins deutlich, dass diese Substanz eine grosse Menge eines mit dem Albumin oder Caseïn identischen Productes enthalte, dass sie dieses Product bei der Einwirkung schwacher Salzsäure abtrete und dass sie sich folglich in Bezug auf den Magensaft ganz wie das Caseïn oder Albumin verhalte, und dass sie unter anderen ein Product enthalte, welches sich als oxydirtes Caseïn oder Albumin darstellt.

Mithin giebt das Fibrin als Nahrungsmittel fast sein Gewicht an Albumin oder Caseïn; als Product des thierischen Lebens stellt es sich zwischen das Albumin, woraus es entsteht, und die Gelatine, welche sich in den Thieren auf Kosten ihrer stickstoffhaltigen Nahrungsmittel bildet.

5) Unabhängig von diesen 4 Hauptproducten, dem Albumin, Caseïn, Legumin und Fibrin, giebt es 2 andere, welche sich durch ihr Verhalten gegen Salzsäure denselben nähern und sich mit ihnen zu einer und derselben Gruppe vereinigen,

obgleich ihre Eigenschaften beim ersten Anblicke ganz verschieden sind; sie sind das Glutin und das Vitellin.

6) Die wesentlichsten albuminartigen Stoffe, nämlich das Albumin, Caseïn, Fibrin und Legumin, bilden in der Nahrung des Menschen und der Thiere das vorherrschende stickstoffhaltige Element. Vielleicht sind es die einzigen, welche zu gleicher Zeit die Eigenschaft besitzen, in dem Blute zu verbrennen, um sich in Harnstoff zu verwandeln und, nachdem sie die entsprechenden Veränderungen in ihren Eigenschaften erlitten haben, sich durch Assimilation in unseren Geweben abzulagern. Wenigstens kann es bis jetzt zweifelhaft erscheinen, dass die Gelatine diese doppelte Eigenschaft in sich vereinige.

Es geht daraus hervor, dass, wenn es gelänge, in irgend einem Nahrungsmittel, welches keine Gelatine enthält, den Gehalt an Albumin, Caseïn, Fibrin und sogar des Legumins genau zu bestimmen, man auch das genau bestimmte Vermögen dieses Nahrungsmittels, den Bedürfnissen der Assimilation zu genügen, erkennen würde. Indem wir solche Stoffe essen und verdauen, bilden wir unsere Muskeln und Gewebe und schützen sie vor Veränderungen, welche sie von einem an Albumin oder Fibrin zu armen Blute zu erleiden haben würden.

Dass dem so sei, leuchtet auch daraus ein, dass man nicht ein einziges Nahrungsmittel anführen kann, welches von dem Menschen oder den höheren Thieren aufgenommen wird, in welchem nicht eine der oben bezeichneten 4 stickstoffhaltigen Substanzen, nämlich das Caseïn, Albumin, Fibrin oder Legumin, reichlich vorkäme.

Ganz klar folgt hieraus, dass die Menge Stickstoff, welche unsere Nahrungsmittel enthalten, ihr Aequivalent in Beziehung auf die Assimilation ausdrückt, indem der stickstoffhaltige Körper der wesentlich assimilirbare Stoff ist, welcher den Träger der ganzen Organisation bildet.

Diess ist der Grund, warum wir unsere Vorstellungen über die Zusammensetzung der Stoffe genau zu bestimmen gesucht haben, ehe wir uns speciell mit der Untersuchung über ihre Rolle in der Assimilation beschäftigten.

Da man aus Erfahrung weiss, dass ein erwachsener Mensch z. B. ungefähr 100—120 Gr. trockne albuminöse Substanzen, welche 16—20 Gr. Stickstoff entsprechen, essen muss, so könnte

man eine Tabelle über die ernährenden Aequivalente, in Bezug auf die Assimilation betrachtet, entwerfen, und wir werden mit dieser Tabelle nächstens diesen Theil unserer Arbeit schliessen, nach der von Boussingault in seiner Abhandlung über die nährenden Aequivalente des Futters oder der Nahrungsmittel der Pflanzenfresser angewandten Methode.

Wir werden hierauf durch zahlreiche Beispiele, welche in der Abhandlung entwickelt sind, mit der Boussingault und ich uns beschäftigen, zeigen, dass der Mensch in den zum Unterhalte nöthigen Nahrungsstoffen im Mittel 400 — 500 Gr. frische stickstoffhaltige Substanz aufnimmt, welche 100 — 125 Gr. trockner Substanz entsprechen, die 16 — 21 Gr. Stickstoff enthalten.

Da dieser Stickstoff sich fast ganz im Urin als Harnstoff wiederfindet, so bleibt zu fragen übrig, was Harnstoff ist und wodurch er sich von der neutralen stickstoffhaltigen Substanz, aus welcher er entsteht, unterscheidet.

Die schönen Beobachtungen von Wöhler haben uns aber gezeigt, dass Harnstoff durch eine Modification des cyansauren Ammoniaks entstehen kann, welches wiederum aus einem Oxyde des Cyans und aus einem Oxyde des Ammoniums gebildet ist.

Es treten also aus dem Thiere 4 Oxyde aus: Kohlensäure, Wasser, Cyansäure und Ammoniak. Die 2 letzteren, verbunden und modificirt, erzeugen Harnstoff.

Es verwandelt sich daher, wenigstens nehmen wir es an, die stickstoffhaltige Substanz durch eine wirkliche Verbrennung in Harnstoff.

Wenn Albumin oder Caseïn sich in Harnstoff verwandeln, so durchgehen sie ohne Zweifel mehrere Stufen, welche, wenn sie hier weggelassen werden, endlich geben:

$$C_{48}H_{74}N_{12}O_{15} + O_{100} = C_6\ H_{24}N_{12}O_6 \quad \text{Harnstoff,}$$
$$C_{42}\quad O_{84} \quad \text{Kohlensäure,}$$
$$H_{50}\quad O_{25} \quad \text{Wasser}$$
$$C_{48}H_{74}N_{12}O_{115}.$$

Diese Formel hat keinen andern Zweck, als die Berechnung der während dieser Umwandlung entwickelten Wärmemenge zu zeigen. Sie zeigt uns in der That, dass die stickstoffhaltige Substanz, welche täglich im Menschen in Harnstoff um-

gewandelt wird, ungefähr 50 Gr. Kohlenstoff und 6 Gr. Wasserstoff als Brennmaterial zum Athmen enthält.

Aber diese Substanzen können nur 575000 Wärmeeinheiten entwickeln, nämlich:

50 Gr. Kohlenstoff × 7300 = 365000
6 — Wasserstoff × 35000 = 210000
575000.

Nach der Menge Kohlensäure, die ein Mensch täglich erzeugt, und nach der Menge Sauerstoff, die er verbraucht, erzeugt er aber 2500000 oder 3000000 Wärmeeinheiten.

Er muss daher aus anderen Nahrungsmitteln ungefähr 200 Gr. Kohlenstoff und 10 Gr. Wasserstoff aufnehmen, welche die Menge Wärme, deren er bedarf, ergänzen.

Und dieses Bedürfniss ist so dringend, dass nach dreistündiger Aufhebung der Wirkung des Erwärmungsapparates der Tod durch die Kälte unvermeidlich sein würde, denn so oft ein Mensch 50000 Wärmeeinheiten verliert, sinkt seine Temperatur um einen Grad, und wenn er 300000 Wärmeeinheiten in 3 Stunden, diess sind 100000 auf die Stunde, verloren hätte, so würde seine Temperatur um 30° gefallen sein, wobei der Tod gewiss sein würde.

Es müssen daher der ganze Körper, alle Gefässe, alle Gewebe, Alles, was das Blut durchdringt, dieser grosse Verbrennungsapparat, ohne Aufhören thätig sein und ohne Unterbrechung die ihm zugeführten Substanzen verbrennen.

Wenn man nun aber bedenkt, dass das Blut eine nach den Umständen, unter welchen sie sich befindet, gesättigte Auflösung der festen Theile des Organismus ist, so wird man einsehen, wie wichtig es ist, dass die Verdauung dem Blute unaufhörlich seine Bestandtheile zuführt.

In der That, da das Blut des Menschen bestimmt ist, in der Stunde 100000 Wärmeeinheiten hervorzubringen, zu welchem Ende es 5 Gr. albuminöse und 10 Gr. fette Substanzen oder deren Aequivalent in zuckerartigen Stoffen verbrennen muss, so ist es klar, dass das Blut eine gesättigte Auflösung ist, die jeden Augenblick geneigt ist, unter diesen Sättigungspunct herabzugehen.

Eben so, wenn das Blut 5 Gr. albuminöse und 10 Gr. fette Substanzen verloren hat und diese Stoffe nicht ersetzt

werden, so ist es genöthigt, sie aus den Geweben unserer Organe selbst zu nehmen, wodurch eine Zerrüttung entsteht.

Hierdurch erklärt sich die Theorie der Ernährung, welche dem Blute die Substanzen, aus welchen es selbst besteht, zuführt, damit nicht diese Substanzen, welche durch den Lebensprocess immerfort verbrannt werden, durch das ärmer gewordene Blut aus unseren Organen, welche davon gebildet sind oder welche sie enthalten, genommen werden.

Und um diese Grundsätze auf die stickstoffhaltigen Substanzen, mit welchen wir uns eben beschäftigen, anzuwenden, so behaupten wir, dass es nothwendig ist, dass die Nahrung dem Menschen täglich 100—120 Gr. stickstoffhaltige Körper liefere und dass nichts das Blut eines erwachsenen Menschen hindern kann, täglich 100—120 Gr. dieser Materien durch das Athmen und durch die Verbrennung, welche eine Folge davon ist, zu verlieren.

Deshalb enthält das Blut Albumin; dieses verbrennt und muss ihm wiedergegeben werden, wenn es nicht die Lebensquellen angreifen soll, indem es dieses Albumin aus unseren zum Bestehen ganz nothwendigen Geweben nimmt.

Man wird sehen, welchen Untersuchungen wir uns gewidmet haben, um das Gleichgewicht zwischen den verbrauchten albuminösen, fetten und zuckerhaltigen Substanzen und den Verhältnissen der durch ihre Verbrennung im menschlichen oder thierischen Körper erzeugten Wärme herzustellen; man wird ferner, und wir hoffen mit einigem Interesse, die Versuche kennen lernen, durch welche wir die Regeln auf sichern Grund festzustellen suchten, welche in der Lebensordnung des Soldaten, des Arbeiters und des Gefangenen zu beobachten sind und von welchen die Verwalter der dem öffentlichen Wohle gewidmeten Anstalten geleitet werden müssen.

LXII.

Ueber einige Producte der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf das Aethal.

Von

DE LA PROVOSTAYE und P. DESAINS *).

(Ann. de chim. et de phys. Dec. 1842.)

Das von Chevreul bei der Verseifung des Wallraths erhaltene Aethal ist vor einigen Jahren der Gegenstand einer gründlichen, von Dumas und Péligot ausgeführten Untersuchung gewesen.

Diese beiden Chemiker stellten durch schöne genaue Versuche die Natur dieser Verbindung fest, welche unter ihren Händen der grossen Reihe der Alkohole sich anzuschliessen schien.

Das Ceten, die Cetenschwefelsäure, das salzsaure Ceten hängen mit Aethal eben so wie der Doppelt-Kohlenwasserstoff, die Aetherschwefelsäure und der Chlorwasserstoffäther mit dem gewöhnlichen Alkohol zusammen. Man ist jedoch noch weit entfernt, für das Aethal eine vollständige Reihe zu haben, und daher ist es nicht ohne Interesse, den früher bekannten Verbindungen eine neue hinzuzufügen, welche die vollkommene Aehnlichkeit dieser beiden Körpergruppen noch klarer darstellt. Jedermann kennt die schöne Arbeit von Zeise über die *Xanthate*. Wir haben geglaubt, dass es nicht unmöglich sei, die entsprechende Verbindung in der Cetenreihe zu erhalten. Nach mehreren Versuchen sind wir hierzu auf folgendem Wege gelangt.

Man löst in der Kälte das Aethal in Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Sättigung auf. Zu der vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit, welche sich beim Schütteln sehr leicht trübt, setzt man feingeriebenes Kali hinzu. Die Einwirkung findet unmittelbar statt und ist nach einigen Stunden vorüber. Ist das Kali in Stücken, so bläht es sich auf und scheint sein Volumen zu verdoppeln; in allen Fällen nimmt die Masse eine breiige, beinahe feste Consistenz an und ihr Volumen ist

---

*) Eine kurze Notiz von dieser Arbeit wurde bereits im XXVII. Bde. S. 378 dies. Journ. gegeben. D. Red.

beträchtlich angewachsen. Das ungleichartige Gemisch ist schmuzig-gelb, untermischt mit röthlichen Portionen. Man fügt hierauf das Drei- oder Vierfache ihres Volumens an Alkohol von 40° hinzu und erwärmt gelinde, jedoch nicht bis zum Kochen. Die Auflösung geht alsbald vor sich und ist von hellgelber Farbe. Eine kleine Menge einer tief rothbraunen Flüssigkeit, welche sehr dick und ölig ist, sammelt sich auf dem Boden des Gefässes. Man trennt sie leicht durch Decantiren. Dieser Rückstand ist sehr alkalisch und nicht weiter untersucht worden.

Was die Auflösung betrifft, so lässt diese bei dem Erkalten eine voluminöse Substanz von sehr geringem spec. Gewicht fallen. Man bringt sie auf das Filter und wäscht sie mehrmals mit kaltem Alkohol von 36°, löst sie hierauf in einer kleinen Menge Alkohol von 40° und lässt sie von Neuem krystallisiren. Man bekommt sie ganz rein durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Das so erhaltene Salz, an der Luft getrocknet, ist ein feines krystallinisches Pulver, vollkommen weiss, das aber noch Aether zurückhält, welcher verschwindet, wenn es über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht wird. Es behält dann nur einen sehr leichten Geruch, welcher an den fetter Körper erinnert. Seine Löslichkeit in Alkohol und Aether bei der Wärme ist sehr gross.

In der Kälte ist es wenig löslich in diesen beiden Flüssigkeiten, jedoch nehmen sie bei der Reinigung eine grosse Menge auf. Obgleich das Salz ganz weiss ist, so hat die Auflösung stets einen gelblichen Schein, reagirt aber nicht auf Lakmuspapier. Das Wasser befeuchtet diese Substanz nur sehr schwer, es wirkt erst nach einiger Zeit darauf und bringt dann die Zersetzung derselben hervor.

Nichtsdestoweniger und ohne Zweifel in Folge seiner grossen Vertheilung und ausserordentlichen Porosität ist es sehr hygrometrisch.

Bringt man das Salz in einer Schale auf die Wage, so nimmt das Gewicht schnell zu. 1,387 Gr. wohlgetrockneter Substanz nahmen an einem Tage um 30 Mgr. zu; hierauf war die Aufnahme nicht mehr bemerkbar. Es ist daher wichtig, sie zu trocknen, wie oben erwähnt wurde, und in einer verschlossenen Röhre zu wiegen.

Wie vorauszusehen war, ist das erhaltene Salz sehr

Gew. der Substanz 0,5585
— des gefundenen Wassers 0,467.

Also: Wasserstoff 9,29 p. C.
Die Formel giebt 9,26 —

Bestimmung des Schwefels.

Zur Bestimmung des Schwefels ist es nicht möglich, Königswasser anzuwenden, dieses giebt Chlorschwefel. Salpetersäure greift die Substanz unter Entwickelung von dicken Dämpfen salpetriger Säure an. Eine weisse Substanz, welche man für Aethal halten könnte, kommt auf der Oberfläche zum Vorschein.

Die durch Chlorbaryum gefällte Flüssigkeit giebt eine sehr geringe Menge Schwefel, ungefähr $\frac{1}{3}$; untersucht man den fetten oben schwimmenden Körper, so sieht man, dass er Schwefel enthält. Diese Methode ist daher falsch. Wir haben gute Resultate erhalten, indem wir die Substanz mit einem Gemisch von kohlensaurem Natron, chlorsaurem Kali und Kupferoxyd in einer Verbrennungsröhre verbrannten. Das kohlensaure und chlorsaure Salz waren vorher sorgfältig geprüft, dass sie nicht die geringste Spur schwefelsaures enthielten. Nach der Verbrennung wuschen wir sie mit kochendem Wasser zu 6 verschiedenen Malen aus. Die Waschwasser wurden stark angesäuert durch Salzsäure, worauf man mit Chlorbaryum fällt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

2 Analysen gaben folgende Zahlen:

	Substanz.	*Gefund. schwefelsaurer Baryt.*
1)	0,557 Gr.	0,728
2)	0,524 —	0,6855.

Diese Analysen geben, eine wie die andere, genau dieselben Zahlen wie die Formel, nämlich 18,04 p.C. Schwefel.

Nehmen wir das Mittel der Resultate, welche aus den berechneten Zahlen erhalten werden, so hat man:

	Gef.	Ber.
H =	9,29	9,26
S =	18,04	18,04
KO =	13,36	13,29
C =	57,00	57,18
O =	2,31	2,23.

Die Formel

$$C_{32}H_{66}OCS_2$$
$$KOCS_2$$

giebt 13,29 p. C. Kali.

Bestimmung des Kohlenstoffes.

Der Kohlenstoff wurde nach der gewöhnlichen Methode der organischen Analyse bestimmt, nur war die Substanz innig mit chromsaurem Bleioxyd gemischt, damit die Kohlensäure nicht eine Verbindung mit der Basis eingehe. Eine Uförmig gebogene Röhre, gefüllt mit durch Schwefelsäure genässtem Bimsstein, war zur Aufnahme des Wassers bestimmt; der Kugelapparat, dem noch eine Röhre mit geschmolzenem Kali folgte, vervollständigte den Apparat. Nach der Operation wurde die Spitze der Röhre abgebrochen und an das Ende eine Retorte mit chlorsaurem Kali befestigt. Nach der Entwickelung des Sauerstoffes ersetzte man durch Ziehen mit dem Munde den in dem Kugelapparate befindlichen Sauerstoff mit atmosphärischer Luft. Wir machten 4 Analysen.

Die erste wurde gemacht, als die hygrometrische Eigenschaft der Substanz noch nicht bekannt war.

0,677 Gr. gaben 1,386 Gr. Kohlensäure. Zieht man die Menge des absorbirten Wassers ab, so reduciren sich 0,677 Gr. auf 0,663. Dieser Versuch giebt 57 p. C. Kohlenstoff.

2) 0,597 gaben Kohlensäure 1,246 Gr. oder 56,92 p.C.
3) 0,710 — — 1,467 — — 56,35 —
4) 0,365 — — 0,773 — — 57,75 —

Mittel 57 p. C. Die Formel giebt 57,18 p. C.

Bestimmung des Wasserstoffes.

Wir haben nicht den Wasserstoff zugleich mit dem Kohlenstoffe bestimmt, weil es nicht möglich ist, die Röhre nach der Füllung mit der Substanz zu erhitzen, und weil es noch schwieriger ist, sie vollkommen zu trocknen. Bei einem blos zur Bestimmung des Wasserstoffes angestellten Versuche trockneten wir die Röhre mit der grössten Sorgfalt, brachten hierauf schnell das Gemisch der Substanz mit dem chromsauren Blei hinein und füllten sie mit chromsaurem Blei, das in einigen Spänen vertheilt war.

Gew. der Substanz 0,5585
— des gefundenen Wassers 0,467.

Also: Wasserstoff 9,89 p. C.
Die Formel giebt 9,26 —

Bestimmung des Schwefels.

Zur Bestimmung des Schwefels ist es nicht möglich, Königswasser anzuwenden, dieses giebt Chlorschwefel. Salpetersäure greift die Substanz unter Entwickelung von dicken Dämpfen salpetriger Säure an. Eine weisse Substanz, welche man für Aethal halten könnte, kommt auf der Oberfläche zum Vorschein.

Die durch Chlorbaryum gefällte Flüssigkeit giebt eine sehr geringe Menge Schwefel, ungefähr $\frac{1}{3}$; untersucht man den fetten oben schwimmenden Körper, so sieht man, dass er Schwefel enthält. Diese Methode ist daher falsch. Wir haben gute Resultate erhalten, indem wir die Substanz mit einem Gemisch von kohlensaurem Natron, chlorsaurem Kali und Kupferoxyd in einer Verbrennungsröhre verbrannten. Das kohlensaure und chlorsaure Salz waren vorher sorgfältig geprüft, dass sie nicht die geringste Spur schwefelsaures enthielten. Nach der Verbrennung wuschen wir sie mit kochendem Wasser zu 6 verschiedenen Malen aus. Die Waschwasser wurden stark angesäuert durch Salzsäure, worauf man mit Chlorbaryum fällt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

2 Analysen gaben folgende Zahlen:

	Substanz.	*Gefund. schwefelsaurer Baryt.*
1)	0,557 Gr.	0,728
2)	0,524 —	0,6855.

Diese Analysen geben, eine wie die andere, genau dieselben Zahlen wie die Formel, nämlich 18,04 p.C. Schwefel.

Nehmen wir das Mittel der Resultate, welche aus den berechneten Zahlen erhalten werden, so hat man:

	Gef.	Ber.
H =	9,89	9,26
S =	18,04	18,04
KO =	13,36	13,29
C =	57,00	57,18
O =	2,31	2,23.

Es ist daher ganz erwiesen, dass der Schwefelkohlenstoff und das Aethal durch ihre Vereinigung eine Verbindung von derselben Natur bilden, wie sie mit dem Alkohol erhalten wird. Das Barytsalz wurde genau wie das Kalisalz dargestellt. Wir hatten wasserfreien Baryt angewandt, aber die Reaction ging sehr langsam von Statten; es ist wahrscheinlich, dass man sie schneller durch Barythydrat erhalten wird.

Das Product der Reaction war gallertartig, es wurde wie das Kalisalz gereinigt; wir begnügten uns, die Basis zu bestimmen.

0,581 Gr. Barytsalz gaben 0,164 schwefelsauren Baryt; die Berechnung würde 0,1605 geben. Nachdem wir die Natur der Verbindung ausser allen Zweifel gesetzt hatten, prüften wir die Reaction des Kalisalzes auf die in Alkohol löslichen Metallsalze. Im Allgemeinen bildet es mit allen Salzen sehr wenig lösliche Niederschläge.

Mit dem Quecksilberchlorid giebt es einen geronnenen Niederschlag von blendender Weisse, der sich aber bei dem Auswaschen gelbt und in Berührung mit dem Filter verändert wird; zwei Analysen gaben uns unter sich verschiedene Resultate, die keiner Erwähnung werth sind.

Mit salpetersaurem Silberoxyd erhielten wir einen zeisiggelben Niederschlag, der in Verlauf von einigen Minuten sich bräunt und beinahe schwarz wird, selbst im Dunkeln.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhielten wir einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher aber gelblich erschien, wenn er mit dem von Quecksilber erhaltenen verglichen wurde. Er schwärzt sich und scheint in Verlauf von 1 oder 2 Tagen sich zu verändern.

Die Zinksalze geben einen weissen gelatinösen Niederschlag. Diese Reactionen sind in allen Puncten ähnlich denen des xanthogensauren Kali's.

Jedoch giebt dieses mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, welcher längere Zeit gelb bleibt und, wenn er eine tiefere Farbe angenommen hat, einen grünlichen Schein zeigt.

Endlich schlägt das xanthogensaure Kali selbst nach längerer Zeit nicht die Zinksalze nieder, und diess ist ein Kennzeichen, welches die Lösungen beider Salze leicht unterscheiden lässt. Die Einwirkung der Säuren ist ebenfalls verschieden.

Löst man einige Krystalle von xanthogensaurem Kali in verdünnte Salzsäure fallen, so wird die Flüssigkeit milchig und die Xanthogensäure setzt sich auf dem Boden des Glases ab.

Wird schwefelkohlenäthalsaures Kali auf diese Art behandelt, so nässt sich das Pulver sehr schwer, es bildet sich endlich eine elastische Masse, welche eine fleischrothe Farbe annimmt und bald weiss wird. Nachdem sie erwärmt und vorsichtig gewaschen worden war, wurde sie analysirt.

0,471 gaben:

Kohlensäure 1,363 Gr.
Wasser 0,600 —

Nach der Formel des Aethals müsste man finden:

1,366 Kohlensäure,
0,595 Wasser.

Es ist offenbar, dass die verlängerte Einwirkung der verdünnten Salzsäure die vollkommene Zersetzung des Kalisalzes bestimmt und dass man als Rückstand nur Aethal erhält.

LXIII.

Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels.

Von

LANGLOIS.

(*Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. IV. p. 77.*)

In einer frühern Mittheilung *) zeigte ich an, dass es mir gelungen sei, die unterschweflige Säure für sich darzustellen, indem ich unterschwefligsaures Kali mit Ueberchlorsäure behandelte. Eine genauere Untersuchung dieses unterschwefligsauren Salzes zeigte mir, dass seine Säure eine Zusammensetzung hat, welche nicht der für die unterschweflige Säure angenommenen entspricht. Da dieses Salz auf verschiedene Weise entsteht, so glaube ich, die Methode angeben zu müssen, wie ich es erhalten habe. Ich bereitete mir zweifach-schwefligsaures Kali, indem ich einen Strom von schwefliger Säure in

*) S. dies. Journ. XX. 61.

schen ein Strom von gut gewaschenem Chlor geleitet, das Gas geht zuerst in die Flasche, welche das reine Wasser enthält, und dann in die, worin die Salzlösung sich befindet. Der Versuch ist beendigt, wenn beide Flüssigkeiten eine grünlich-gelbe Färbung haben. Dulong schlägt vor, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen, deren Menge der des Sauerstoffes entsprechen muss, die beiden gechlorten Flüssigkeiten der Einwirkung von Untersalpetersäure auszusetzen, welche das Chlor in Salzsäure umwandelt. Die Menge Säure der ersten Flasche, durch salpetersaures Silber bestimmt, wird abgezogen von der, welche in der zweiten ist. Die überschüssige Salzsäure, welche sich in dem letzten Gefässe befindet, lässt die Menge Sauerstoff erkennen, welche sich mit der, welche schon in der unterschwefligen Säure ist, verbunden hat. Diese Methode führt zu hinlänglich befriedigenden Resultaten, die aber doch weniger vollkommen sind als die, welche erhalten werden vermittelst der Absorption des Chlors durch reines Quecksilber. Auf diese Art ist der Versuch leicht, das Chlor wird vollkommen entfernt, ohne die Salzsäure wegzunehmen. Nach der Einwirkung des Quecksilbers auf das Chlor der ersten Flasche schlägt die zurückbleibende Flüssigkeit kaum das salpetersaure Silber nieder und die Menge des gebildeten Chlorsilbers kann ohne Schaden vernachlässigt werden. Also besteht die Operation, um genau das Verhältniss des Sauerstoffes zu dem Schwefel der unterschwefligen Säure zu bestimmen, darin, dass man 1 Gr. unterschwefligsaures Kali in ungefähr 100 Gr. destillirtem Wasser auflöst und dann in die Flüssigkeit das gewaschene Chlorgas leitet. Wenn die Salzlösung zu concentrirt ist, so würde das Chlor Wärme entwickeln und die Reaction zu stark sein. Das im Ueberschusse angewandte Quecksilber bemächtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur des ganzen Chlors, ohne auf die Salzsäure Einfluss zu haben. Man filtrirt, um das Quecksilber und das Chlorür abzuscheiden, die helle Flüssigkeit wird hierauf durch salpetersauren Baryt von Schwefelsäure befreit und hierauf mit salpetersaurem Silber behandelt. Das Gewicht des getrockneten Chlorsilbers giebt die Quantität Chlor an, welche die Salzsäure enthält, und zugleich die Menge Sauerstoff, welche sich mit dem unterschwefligsauren Salze vereinigt hat, um es in schwefelsaures umzuwandeln. Das Mittel mehrerer Versuche

gab auf 100 Th. unterschwefligsaures Salz 410 Th. Chlorsilber, in welchen die Menge Chlor gleich 22 Th. Sauerstoff ist. Wir haben schon gesehen, dass das nämliche Gewicht oxydirtes unterschwefligsaures Salz 250 Theile schwefelsauren Baryt giebt, welche 86 Th. Schwefelsäure enthalten. In diesen Zahlen verhält sich der Schwefel zum Sauerstoffe wie 34,50 zu 51,50. Zieht man von diesen 51,50 Th. Sauerstoff 22 Th. ab, welche das Wasser geliefert hat, so bleiben noch 28,50. Also zeigt der Versuch, dass in 100 Th. unterschwefligsaurem Kali der Schwefel sich zum Sauerstoffe wie 34,50 : 28,50 verhält. Diese Zahlen, in Atome umgewandelt, würden 3 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff geben. Dieses Resultat führte mich darauf, das unterschwefligsaure Salz auf die Art zu erhitzen, dass ich die Producte sammelte und wog. 100 Theile wurden in eine an einem Ende verschlossene Röhre gebracht, die an dem andern Ende mit einer gebogenen Röhre versehen war, um die Gase in eine graduirte Röhre, mit Quecksilber gefüllt, zu leiten. Durch die Wärme entwickeln sich 23,76 schweflige Säure, 11,88 Schwefel werden frei und es bleiben 64,36 neutrales schwefelsaures Kali zurück. Wie man sieht, trennt sich bei diesem Versuche der Schwefel von der Säure dieses unterschwefligsauren Salzes in 3 gleiche Theile, welche man in der schwefligen Säure, in der Schwefelsäure und im freien Zustande wiederfindet. Hieraus folgt, dass die Zusammensetzung dieses Salzes dargestellt werden kann durch 1 At. Kaliumoxyd, 1 At. Schwefelsäure, 1 At. schweflige Säure und 1 At. Schwefel $= KO, SO_3, SO_2 S$.

Formel: KO, S_3O_5.

Zusammensetzung.

1 At. Kaliumoxyd	589,92	34,84
1 — Säure	1103,48	65,16
1 — Salz	1693,40	100,00.

Nach ihrer Zusammensetzung könnte diese neue Säure als aus Schwefelsäure und gewöhnlicher unterschwefliger Säure bestehend betrachtet werden $= SO_3 + S_2O_2$, oder auch als aus Unterschwefelsäure und Schwefel bestehend $= S_2O_5 + S$. Ihre Eigenschaften bestimmten mich, diese letztere Betrachtungsweise anzunehmen und vorzuschlagen, ihr vorläufig den Namen *Schwefelunterschwefelsäure (Acide sulfhyposulfurique)* zu geben und

schen ein Strom von gut gewaschenem Chlor geleitet, das es geht zuerst in die Flasche, welche das reine Wasser enthält, und dann in die, worin die Salzlösung sich befindet. Der Versuch ist beendigt, wenn beide Flüssigkeiten eine grünlich-gelbe Färbung haben. Dulong schlägt vor, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen, deren Menge der des Sauerstoffes entsprechen muss, die beiden gechlorten Flüssigkeiten der Einwirkung von Untersalpetersäure auszusetzen, welche das Chlor in Salzsäure umwandelt. Die Menge Säure der ersten Flasche, durch salpetersaures Silber bestimmt, wird abgezogen von der, welche in der zweiten ist. Die überschüssige Salzsäure, welche sich in dem letzten Gefässe befindet, lässt die Menge Sauerstoff erkennen, welche sich mit der, welche schon in der unterschwefligen Säure ist, verbunden hat. Diese Methode führt zu hinlänglich befriedigenden Resultaten, die aber doch weniger vollkommen sind als die, welche erhalten werden vermittelst der Absorption des Chlors durch reines Quecksilber. Auf diese Art ist der Versuch leicht, das Chlor wird vollkommen entfernt, ohne die Salzsäure wegzunehmen. Nach der Einwirkung des Quecksilbers auf das Chlor der ersten Flasche schlägt die zurückbleibende Flüssigkeit kaum das salpetersaure Silber nieder und die Menge des gebildeten Chlorsilbers kann ohne Schaden vernachlässigt werden. Also besteht die Operation, um genau das Verhältniss des Sauerstoffes zu dem Schwefel der unterschwefligen Säure zu bestimmen, darin, dass man 1 Gr. unterschwefligsaures Kali in ungefähr 100 Gr. destillirtem Wasser auflöst und dann in die Flüssigkeit das gewaschene Chlorgas leitet. Wenn die Salzlösung zu concentrirt ist, so würde das Chlor Wärme entwickeln und die Reaction zu stark sein. Das im Ueberschusse angewandte Quecksilber bemächtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur des ganzen Chlors, ohne auf die Salzsäure Einfluss zu haben. Man filtrirt, um das Quecksilber und das Chlorür abzuscheiden, die helle Flüssigkeit wird hierauf durch salpetersauren Baryt von Schwefelsäure befreit und hierauf mit salpetersaurem Silber behandelt. Das Gewicht des getrockneten Chlorsilbers giebt die Quantität Chlor an, welche die Salzsäure enthält, und zugleich die Menge Sauerstoff, welche sich mit dem unterschwefligsauren Salze vereinigt hat, um es in schwefelsaures umzuwandeln. Das Mittel mehrerer Versuche

gab auf 100 Th. unterschwefligsaures Salz 410 Th. Chlorsilber, in welchen die Menge Chlor gleich 22 Th. Sauerstoff ist. Wir haben schon gesehen, dass das nämliche Gewicht oxydirtes unterschwefligsaures Salz 250 Theile schwefelsauren Baryt giebt, welche 86 Th. Schwefelsäure enthalten. In diesen Zahlen verhält sich der Schwefel zum Sauerstoffe wie 34,50 zu 51,50. Zieht man von diesen 51,50 Th. Sauerstoff 22 Th. ab, welche das Wasser geliefert hat, so bleiben noch 28,50. Also zeigt der Versuch, dass in 100 Th. unterschwefligsaurem Kali der Schwefel sich zum Sauerstoffe wie 34,50 : 28,50 verhält. Diese Zahlen, in Atome umgewandelt, würden 3 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff geben. Dieses Resultat führte mich darauf, das unterschwefligsaure Salz auf die Art zu erhitzen, dass ich die Producte sammelte und wog. 100 Theile wurden in eine an einem Ende verschlossene Röhre gebracht, die an dem andern Ende mit einer gebogenen Röhre versehen war, um die Gase in eine graduirte Röhre, mit Quecksilber gefüllt, zu leiten. Durch die Wärme entwickeln sich 23,76 schweflige Säure, 11,88 Schwefel werden frei und es bleiben 64,36 neutrales schwefelsaures Kali zurück. Wie man sieht, trennt sich bei diesem Versuche der Schwefel von der Säure dieses unterschwefligsauren Salzes in 3 gleiche Theile, welche man in der schwefligen Säure, in der Schwefelsäure und im freien Zustande wiederfindet. Hieraus folgt, dass die Zusammensetzung dieses Salzes dargestellt werden kann durch 1 At. Kaliumoxyd, 1 At. Schwefelsäure, 1 At. schweflige Säure und 1 At. Schwefel = $KO, SO_3, SO_2 S$.

Formel: KO, S_3O_5.

Zusammensetzung.

1 At. Kaliumoxyd	589,92	34,84
1 — Säure	1103,48	65,16
1 — Salz	1693,40	100,00.

Nach ihrer Zusammensetzung könnte diese neue Säure als aus Schwefelsäure und gewöhnlicher unterschwefliger Säure bestehend betrachtet werden = $SO_3 + S_2O_2$, oder auch als aus Unterschwefelsäure und Schwefel bestehend = $S_2O_5 + S$. Ihre Eigenschaften bestimmten mich, diese letztere Betrachtungsweise anzunehmen und vorzuschlagen, ihr vorläufig den Namen *Schwefelunterschwefelsäure (Acide sulfhyposulfurique)* zu geben und

ihre Salze *schwefelunterschwefelsaure (sulfhyposulfates)* zu nennen.

Da die Zusammensetzung des schwefelunterschwefelsauren Kali's vollkommen bekannt ist, so ist es leicht, sich Rechenschaft von seinen verschiedenen Eigenthümlichkeiten zu geben; was aber am meisten Schwierigkeiten zu machen scheint, ist die Erklärung, durch welche Einwirkung dieses Salz sich bildet, wenn das 2fach-schwefligsaure Kali und der Schwefel zusammenkommen. Obgleich sich schweflige Säure während der Operation entwickelt, so ist doch annehmbar, dass ein Ueberschuss dieser Säure die Bildung dieses neuen Salzes bedingt. Das neutrale schwefligsaure Kali verhält sich in Berührung mit Schwefel ohne Zweifel nicht wie das zweifach-schwefligsaure. Ein bemerkenswerther Umstand ist, dass 2 At. zweifach-schwefligsaures Salz 1 At. schwefelunterschwefelsaures und 1 At. schwefelsaures Kali darstellen, Salze, welche gleichzeitig entstehen, wenn Schwefel mit zweifach-schwefligsaurem Salze zusammenkommt. Die Rolle des Schwefels würde vielleicht besser bestimmt, wenn man ihn auf das zweifach-schwefligsaure Salz mit Ausschluss der Luft wirken liesse.

Das krystallisirte schwefelunterschwefelsaure Kali und die Flüssigkeit, in der sich die Krystalle bilden, zeigen Verschiedenheiten, deren Ursache schwer zu erkennen ist. Die Flüssigkeit wird durch verdünnte Säuren zersetzt, während die Lösung der Krystalle sich nicht durch die nämlichen Säuren zersetzt.

Ich glaubte anfangs, als sich stets ein wenig Schwefel während der Krystallisation absetzte, dass die Krystalle und die Flüssigkeit nicht die nämliche Zusammensetzung hätten. Diess ist nicht der Fall; ihre Analysen gaben gleiche Resultate. Um die Flüssigkeit mit Erfolg zu analysiren, ist man genöthigt, durch Baryt die Schwefelsäure des schwefelsauren Kali's, welches mit schwefelunterschwefelsaurem gemischt ist, wegzunehmen. Das zurückbleibende schwefelunterschwefelsaure Salz wird in schwefelsaures durch einen Chlorstrom verwandelt, der Ueberschuss des Gases wird durch Quecksilber entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wird, um die Schwefelsäure zu bestimmen, allmählig mit salpetersaurem Baryt versetzt und dann mit salpetersaurem Silber, um die Menge der Chlorwasserstoffsäure kennen zu lernen.

In dem krystallisirten schwefelunterschwefelsauren Salze, so wie in der Mutterlauge findet man, dass der Schwefel und der Sauerstoff in dem Verhältnisse von 34,50:28,50 stehen. Die Beständigkeit dieses neuen Salzes scheint mit dem Augenblicke einzutreten, wo die Krystallisation beginnt. Die salzhaltige Flüssigkeit, im luftleeren Raume verdunstet, giebt ein Salz, dessen Lösung ebenfalls leicht durch die Säuren zersetzt wird. Man bemerkt eine ähnliche Eigenschaft bei dem jodsauren Natron, dessen wässrige Lösung den Säuren nicht widersteht, als wenn das Salz in Krystallform gewesen ist.

Die Krystalle des schwefelunterschwefelsauren Kali's sind vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Ihr Geschmack ist ein wenig salzig und bitter, die Luft verändert sie nicht. Erhitzt, zersetzen sie sich, schweflige Säure entwickelt sich, Schwefel wird frei und es bleibt neutrales schwefelsaures Salz zurück. Sie sind ohne Wirkung auf das Lakmuspapier und auf den Veilchensirup. Wasser löst sie leicht, die Auflösung zersetzt sich um so leichter, je höher die Temperatur steigt; sie verbreiten einen Geruch nach schwefliger Säure und lassen Schwefel fallen. Ein elektrischer Strom verwandelt die Lösung in saures schwefelsaures Kali. Das schwefelunterschwefelsaure Kali ist unlöslich in Alkohol. Die concentrirte Schwefelsäure wirkt lebhaft darauf ein, es wird Wärme frei, Schwefel und schweflige Säure entstehen. Salpetersäure wirkt nicht weniger heftig auf sie ein, Schwefel und salpetrige Dämpfe erscheinen zu gleicher Zeit. Die Chlorwasserstoffsäure, Chlorsäure und Jodsäure sind ohne Wirkung. Die Ueberchlorsäure nimmt die Basis weg und macht die Schwefelunterschwefelsäure frei.

Das reine schwefelunterschwefelsaure Kali ohne Spuren von schwefelsaurem Kali schlägt nicht die Lösungen der Kalk-, Strontian-, Baryt-, Eisen-, Zink-, Magnesia-, Thonerde-, Kobalt-, Nickel- und Uransalze nieder. Es entfärbt das rothe schwefelsaure Manganoxyd, es hat aber keinen Einfluss auf die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds. Es schlägt die Salze des Quecksilberoxyduls schwarz nieder, weiss dagegen die des Oxyds. Der erste Niederschlag besteht aus Schwefelquecksilber und der zweite aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Es bringt in salpetersaurer Silberoxydlösung einen gelblich-weissen Niederschlag hervor, welcher bald schwarz wird. Das salpeter-

saure und essigsaure Bleioxyd werden nicht durch schwefelunterschwefelsaures Kali niedergeschlagen. Die Säure dieses neuen Salzes kann daher nicht isolirt werden nach der von Persoz angegebenen Methode, in *T. X.* der *Compt. rend. 1. Sem. 1840.*

Wenn man die Eigenschaften des schwefelunterschwefelsauren Kali's mit denen eines unterschwefligsauren vergleicht, so bemerkt man, dass unter diesen beiden Verbindungen eine grosse Analogie herrscht. Das erste Salz ist nur ein unterschwefligsaures, welches 1 At. Schwefel mehr enthält.

Ich glaube, hier einige Eigenschaften der Schwefelunterschwefelsäure erwähnen zu müssen. Sie ist flüssig, ungefärbt, geruchlos, von saurem Geschmacke, etwas adstringirend und bitter. Man kann sie nur rein darstellen durch die unmittelbare Abscheidung aus dem Kalisalze. Während ihrer Concentration im luftleeren Raume entsteht etwas schweflige Säure, eine kleine Spur Schwefel setzt sich ab und die schweflige Säure bleibt bei der nicht veränderten Säure. Die Anwesenheit der Schwefelsäure erklärt, warum die Schwefelunterschwefelsäure stets die Lösungen der Baryt- und Bleisalze fällt. Obgleich diese Säure sich stets zu zersetzen strebt, so kann man sie doch lange Zeit aufbewahren; ich besitze Säure, welche vor 18 Monaten dargestellt worden ist. Die Reactionen sind ähnlich denen, welche das Kalisalz hervorbringt; sie zerlegt sich in der Wärme ebenfalls in schweflige Säure, Schwefel und Schwefelsäure. Die Chlor- und Jodsäure, welche ohne Wirkung auf das Kalisalz sind, reagiren stark auf die freie Säure. Es würde wichtig sein, zu untersuchen, ob das unterschwefligsaure Kali, wie es auch bereitet sein mag, dieselbe Zusammensetzung hätte.

Zum Schlusse wiederholen wir die Hauptpuncte:

Das zweifach-schwefligsaure Kali, behandelt mit Schwefel bei einer gelinden Wärme, giebt ein unterschwefligsaures Salz, dessen Natur bis jetzt noch nicht bekannt war. Dieses Salz, welches wir schwefelunterschwefelsaures nennen, hat eigenthümliche Eigenschaften.

Der Wärme ausgesetzt, entwickelt sich schweflige Säure, Schwefel wird frei und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück.

zender, etwas verwitternder Blätter, welche ich für neutrales schwefelsaures Kali mit 1 At. Krystallisationswasser erkannte. In kochendem Wasser gelöst, verwandeln sie sich vollständig in schwefelsaures Kali. Ich werde noch mehr über dieses Salz in einem bald erscheinenden Aufsatze *über die unterschwefligsauren Salze* sagen.

LXV.

Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels.

Von

M. J. FORDOS und A. GÉLIS.

(Ann. de chim. et de phys. Dec. 1842.)

Die unterschwefligsauren Salze waren einigermaassen bei den Chemikern in Vergessenheit gerathen, als Daguerre durch die Anwendung des unterschwefligsauren Natrons bei seinen Versuchen die Aufmerksamkeit auf sie lenkte. Allerseits beschäftigte man sich mit ihrer Herstellung und stiess auf unerwartete Hindernisse. Die Entdeckung der Schwefelunterschwefelsäure *(Acide sulfhyposulfurique)*, welche beinahe unter den nämlichen Umständen wie die unterschweflige Säure entsteht, vergrösserte die Ungewissheit der Fabricanten, und die Consumenten fürchteten, man verkaufe ihnen unter demselben Namen bald unterschwefligsaures Natron, bald schwefelunterschwefelsaures, was von Wichtigkeit sein kann, wenn die beiden Salze nicht dieselben Eigenschaften in Bezug auf ihre Anwendung haben.

In der Absicht, alle Zweifel über diesen Punct zu zerstreuen, sammelten wir eine grosse Anzahl Proben dieses käuflichen Salzes, um sie zu vergleichen, und überzeugten uns von ihrer Gleichheit.

Alle geprüften Proben hatten dieselbe Krystallform, alle schlugen mit weisser Farbe die Blei- und Barytsalze nieder, und der Analyse unterworfen, lieferten sie die nämlichen Resultate.

Wir hatten anfangs die Idee, sie zu analysiren, indem wir allen ihren Schwefel vermittelst Chlor in Schwefelsäure ver-

$$KOS_3O_5 = KO, S_2O_2, SO_3$$

aus, so geben 100 Th. Salz 64,54 schwefelsaures Kali. Der erste Versuch gab 64,30 und ein zweiter, mit einer andern Probe angestellter Versuch gab 64,66. Es scheint daher ziemlich gewiss zu sein, dass die Formel KOS_3O_5 die richtige sei. Sie erklärt auch die Reactionen der Schwefelunterschwefelsäure.

Diese Säure entsteht nicht allein bei der Einwirkung des Schwefels auf die neutralen schwefligsauren Salze und auf die zweifach-schwefligsauren Alkalien, sie ist auch von einer grössern oder geringern Menge unterschwefligsauren Salzes begleitet. In der bis zum Kochen erhitzten Auflösung findet sich stets ein schwefelsaures Salz. Ich habe die Entstehung dieses Salzes angegeben; es entsteht durch die Zersetzung des schwefelunterschwefelsauren Salzes, aber diess ist nicht die einzige Ursache, denn die mit Schwefel gekochten unterschwefligsauren Salze zersetzen das Wasser, entwickeln Schwefelwasserstoff und verwandeln sich in schwefelsaures Salz.

Ich habe, jedoch vergebens, versucht, die unterschweflige Säure und ihre Salze rein zu erhalten. Das unterschwefligsaure Bleioxyd $PbOS_2O_2$, in Wasser vertheilt, wurde bei 0° mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. In einem Versuche war das Schwefelwasserstoffgas im Ueberschusse, im andern das Bleisalz. Ein andermal wurde das unterschwefligsaure Blei in geringem Ueberschusse durch sehr verdünnte Schwefelsäure und in der Kälte zersetzt. Stets gab die unterschweflige Säure unläugbare Spuren ihrer Zersetzung, selbst bei dem Anfange der Reaction. Die Flüssigkeit enthielt zwar eine beträchtliche Menge dieser Säure, aber ihre Zersetzung machte schnelle Fortschritte.

Die Schwefelunterschwefelsäure selbst ist nicht beständiger, und kaum kann man sagen, dass man sie in freiem Zustande kenne. Sie verhält sich, als wenn sie wirklich aus unterschwefliger Säure und Schwefelsäure bestände, und in dieser Beziehung so wie in Bezug auf ihre Sättigungscapacität gleicht sie der Unterschwefelsäure, welche sich während ihrer Concentration in schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzt.

Wenn man durch kohlensaures Kali die Zinksalze zersetzt, welche aus der Lösung dieses Metalles in schwefliger Säure entstehen, und an freier Luft die filtrirte Flüssigkeit verdampft, so erhält man eine grosse Menge kleiner rhomboëdrischer, glän-

1,877 schwefelsauren Baryt; es wurde kein Schwefel ausgeschieden.

2) 2 Gr. Salz aus einer andern Fabrik gaben 1,151 Gr. schwefelsaures Natron.

1,39 Gr., in einem Tiegel mit salpetersaurem Kali, welches mit kohlensaurem gemischt war, behandelt u. s. w., gaben 2,614 schwefelsauren Baryt.

Bei einem dritten Versuche behandelten wir das Salz mit salpetersaurem Silber nach der von Heinrich Rose für die unterschwefligsauren Salze angegebenen Methode.

3) 1,26 Gr. Salz gaben 1,255 Schwefelsilber und 1,199 schwefelsauren Baryt, Zahlen, welche das gleiche Gewicht Schwefel angeben. Diese 3 Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	1)	2)	3)	Mittel.	Verhältniss.	Ber.
Natron	25,19	25,21	—	25,20	1	25,12
Schwefel	25,90	25,93	25,95	25,92	2	25,86.

Diese Salze sind daher offenbar unterschwefligsaure, welche 1 Aeq. Basis auf eine Menge Säure, welche 2 Aeq. Schwefel besitzt, enthalten; die in den Krystallen enthaltene Menge Wasser, nach den weiter oben angegebenen Resultaten berechnet, beträgt 5 Aeq. Ihre Formel ist daher:

$$NaO\,S_2O_2,5HO.$$

Dieses Salz wurde in Wasser gelöst und mit Jod behandelt, das in der Lösung schnell verschwand, ohne einen Niederschlag zu machen oder jene zu färben. Der Punct der Sättigung ist leicht zu erkennen; der geringste Ueberschuss von Jod lässt eine gelbe Färbung erscheinen. Die Flüssigkeit enthält nach dieser Behandlung weder schwefelsaure Salze, noch Schwefelsäure, noch irgend ein Salz, welches Baryt fällt. Das Wasser wird nicht zersetzt, es entsteht keine Säure, denn die Lösung ist neutral vor dem Versuche und eben so nach demselben. Sie ist ebenfalls geruchlos, was nicht der Fall wäre, wenn sie freie schweflige Säure enthielte. Das krystallisirte käufliche Salz absorbirt ungefähr die Hälfte seines Gewichtes an Jod.

1) 1,00 Salz verschluckten 0,501 Jod.
2) 3,95 — — 2,000 —
3) 1,00 — — 0,506 —
4) 1,00 — — 0,508 —

wandelten, aber wir waren gezwungen, diesem Verhaben zu entsagen; denn lässt man Chlor auf ein unterschwefligsaures Salz einwirken, so entsteht sogleich, selbst wenn es in dem 100fachen seines Gewichtes an Wasser aufgelöst war, ein Niederschlag von Schwefel, welchen das Chlor im Ueberschusse nicht lösen kann und der so fein vertheilt ist, dass man ihn nicht auf dem Filter sammeln kann.

Wir wollten hierauf das Jod anwenden, aber wir begegneten einer neuen Schwierigkeit. Man weiss, dass, wenn man diesen Körper auf ein in Wasser gelöstes schwefligsaures Salz wirken lässt, eine Zersetzung dieser Flüssigkeit eintritt; der Sauerstoff verbindet sich mit der Säure des Schwefels zu Schwefelsäure und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Jod und bildet Jodwasserstoffsäure. Wir hofften, dasselbe Resultat zu erhalten bei der Anwendung von unterschwefligsauren Salzen; der Versuch war noch nicht gemacht worden, aber die Analogie machte es wahrscheinlich. Wir sahen bald unsern Irrthum.

Wenn man Jod zu unterschwefligsaurem Baryt, in Wasser eingerührt, bringt, so wird eine grosse Menge dieses Reagens absorbirt, aber statt eines Niederschlages von schwefelsaurem Baryt erhält man eine durchsichtige Flüssigkeit.

Diess war eine für die Untersuchung wichtige Reaction, und nachdem wir uns überzeugt hatten, dass es bei allen unterschwefligsauren Salzen der Fall sei, entschlossen wir uns, diese Reaction zu untersuchen, indem wir uns des unterschwefligsauren Natrons bedienten. Die Leichtigkeit, mit der wir uns dieses Salz im Handel, wo es vollkommen krystallisirt vorkommt, verschaffen konnten, war der Grund dieses Vorzuges.

Wir versicherten uns zuerst seiner Zusammensetzung, und unter den zahlreichen von uns ausgeführten Analysen erwähnen wir die derjenigen Proben, welche zu diesen Versuchen gedient hatten, weil wir es für nothwendig hielten, darzuthun, dass das angewandte Salz wirklich die Verbindung von Natron mit unterschwefliger Säure sei und nicht die mit einer andern analogen Säure.

1) 2 Gr. Salz, mit Schwefelsäure behandelt und bis zum Rothglühen mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt, gaben 1,15 Gr. schwefelsaures Natron.

1 Gr. Salz, mit Königswasser und Chlorbaryum behandelt, gab

1,877 schwefelsauren Baryt; es wurde kein Schwefel ausgeschieden.

2) 2 Gr. Salz aus einer andern Fabrik gaben 1,151 Gr. schwefelsaures Natron.

1,39 Gr., in einem Tiegel mit salpetersaurem Kali, welches mit kohlensaurem gemischt war, behandelt u. s. w., gaben 2,614 schwefelsauren Baryt.

Bei einem dritten Versuche behandelten wir das Salz mit salpetersaurem Silber nach der von Heinrich Rose für die unterschwefligsauren Salze angegebenen Methode.

3) 1,26 Gr. Salz gaben 1,255 Schwefelsilber und 1,199 schwefelsauren Baryt, Zahlen, welche das gleiche Gewicht Schwefel angeben. Diese 3 Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	1)	2)	3)	Mittel.	Verhältniss.	Ber.
Natron	25,19	25,21	—	25,20	1	25,12
Schwefel	25,90	25,93	25,95	25,92	2	25,86.

Diese Salze sind daher offenbar unterschwefligsaure, welche 1 Aeq. Basis auf eine Menge Säure, welche 2 Aeq. Schwefel besitzt, enthalten; die in den Krystallen enthaltene Menge Wasser, nach den weiter oben angegebenen Resultaten berechnet, beträgt 5 Aeq. Ihre Formel ist daher:

$$NaO\,S_2O_2, 5\dot{H}O.$$

Dieses Salz wurde in Wasser gelöst und mit Jod behandelt, das in der Lösung schnell verschwand, ohne einen Niederschlag zu machen oder jene zu färben. Der Punct der Sättigung ist leicht zu erkennen; der geringste Ueberschuss von Jod lässt eine gelbe Färbung erscheinen. Die Flüssigkeit enthält nach dieser Behandlung weder schwefelsaure Salze, noch Schwefelsäure, noch irgend ein Salz, welches Baryt fällt. Das Wasser wird nicht zersetzt, es entsteht keine Säure, denn die Lösung ist neutral vor dem Versuche und eben so nach demselben. Sie ist ebenfalls geruchlos, was nicht der Fall wäre, wenn sie freie schweflige Säure enthielte. Das krystallisirte käufliche Salz absorbirt ungefähr die Hälfte seines Gewichtes an Jod.

1)	1,00 Salz	verschluckten	0,501 Jod.
2)	3,95 —	—	2,000 —
3)	1,00 —	—	0,506 —
4)	1,00 —	—	0,508 —

Da das krystallisirte Salz 5 Aeq. Wasser enthält und 1 Gr. unterschwefligsaures Salz nur 0,638 Gr. wasserfreiem entspricht, so folgt daraus, dass 1 Aeq. Salz nur ½ Aeq. oder 1 At. Jod absorbiren kann. Dieses Jod findet sich in der Flüssigkeit als Jodür, denn es giebt mit Metalllösungen alle dieser Classe Körper eigenthümlichen Niederschläge.

Da während dieser Einwirkung weder Schwefelsäure noch schweflige Säure entsteht und da sich nicht Schwefel niederschlägt, so muss diess darauf führen, dass das Jod dem unterschwefligsauren Salze die Hälfte seines Natrons entreisst, während der Sauerstoff, welcher mit dieser Menge Metall verbunden ist, sich mit dem Reste der Elemente verbindet, um eine neue Säure S_4O_5 zu bilden, die analog der von Langlois, aber reicher an Schwefel als die letztere ist. Die Zersetzung würde so auszudrücken sein:

$$2(NaO,S_2O_2)+J=NaJ+NaO,S_4O_5.$$

Eine genauere Prüfung der jodhaltigen Flüssigkeit bestätigt noch diese Ansicht. Wenn man sie eine lange Zeit sich selbst überlässt, oder wenn man sie bis zum Kochen erhitzt, so zersetzt sie sich, es entwickelt sich schweflige Säure, es fällt Schwefel nieder und Schwefelsäure bildet sich, denn die Flüssigkeit fällt reichlich Chlorbaryum, eine Eigenschaft, welche sie vorher nicht besass.

Man sieht, dass diese Zersetzung mit der zu vergleichen ist, welche die Verbindungen von Langlois bei ähnlichen Umständen erleiden; aller Unterschied beruht in der gefällten Quantität Schwefel, welche das Doppelte von der beträgt, welche die schwefelunterschwefelsauren Salze liefern würden. Auf 1 Aeq. Schwefelsäure, welche entsteht, werden 2 Aeq. Schwefel frei. Die unterschwefligsauren Salze verlieren nach der Absorption von Jod, wenn man sie zur Trockne eindampft, die Hälfte des Schwefels, welchen sie anfangs enthielten.

Es giebt also eine Säure des Schwefels, welche zur Formel S_4O_5 hat. Diese Säure, welche ich Doppelt-Schwefelunterschwefelsäure (*Acide hyposulfurique bisulfuré*) nennen will, vervollständigt eine interessante Reihe der Sauerstoffsäuren des Schwefels, in welcher die Menge des Sauerstoffes unverändert bleibt, die des Schwefels sich aber wie 2, 3, 4 vermehrt:

Unterschwefelsäure	O_5S_2
Schwefelunterschwefelsäure (Langlois)	O_5S_3
Doppelt-Schwefelunterschwefelsäure	O_5S_4.

Die unterschweflige Säure könnte, da sie durch O_5S_5 dargestellt wird, diese Reihe beschliessen, wenn sie nicht durch ihre Sättigungscapacität verschieden wäre.

Diese Thatsachen, so übereinstimmend sie uns auch erscheinen, würden als unzureichend erklärt werden können, um eine Säure S_4O_5 anzunehmen, wenn wir nicht dahin gelangt wären, sie für sich darzustellen, eben so wie einige ihrer hauptsächlichsten Verbindungen. Die Eigenschaft, ½ Aeq. Jod auf 1 Aeq. Salz zu absorbiren, gehört, wie wir gesagt haben, allen unterschwefligsauren Salzen an. Wenn unterschwefligsaures Blei, in Wasser vertheilt, mit Jod behandelt wird, so wird dieses Metalloïd absorbirt, es bildet sich ein gelber krystallisirter Absatz von Jodblei und die Flüssigkeit enthält eine Auflösung von doppelt-schwefelunterschwefelsaurem Bleioxyd. Es reicht hin, Schwefelwasserstoffgas im Ueberschusse in die Flüssigkeit zu leiten, zu filtriren und das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch einen Gasstrom zu vertreiben, um die neue Säure zu erhalten. Aber dieses Verfahren hat zwei Unbequemlichkeiten, das Jodblei ist ein wenig in Wasser löslich und die Einwirkung des Jods auf unterschwefligsaures Blei geht sehr langsam vor sich. Diese langsame Einwirkung kommt von der Unlöslichkeit dieser beiden Reagentien her und besonders von der des Jodürs, welches dabei entsteht. Sie müssen daher oft mehrere Tage auf einander einwirken können, damit die Sättigung vollkommen sei. Wir sind daher auf ein anderes Verfahren übergegangen, welches in der Zersetzung des Barytsalzes durch Schwefelsäure besteht.

Den doppelt-schwefelunterschwefelsauren Baryt erhält man durch Sättigung von unterschwefligsaurem Baryt mit Jod. Die chemischen Lehrbücher geben nicht das Verfahren, unterschwefligsauren Baryt darzustellen, an, und wir halten es daher nicht für unpassend, die von uns befolgte Methode mitzutheilen. Wir haben es erhalten, indem wir unterschwefligsaures Natron mit essigsaurem Baryt zersetzten. Da aber der unterschwefligsaure Baryt nicht unlöslich in Wasser ist, muss man nur concentrirte

Lösungen zur Fällung anwenden und mit schwachem Alkohol auswaschen.

Den erhaltenen unterschwefligsauren Baryt mischt man mit Wasser, dass er einen dünnen Brei bildet, und setzt nach und nach Jodstückchen zu, bis die Mischung sich zu färben beginnt. Die Auflösung geschieht sehr schnell.

In dem Maasse, dass Jod absorbirt wird, sieht man das unterschwefligsaure Salz verschwinden, da sich Jodbaryum bildet und doppelt-schwefelunterschwefelsaurer Baryt *(hyposulfate bisulfuré de baryte)*, welche beide löslich sind; aber bald fällt dieses letztere Salz, indem es nicht genug Wasser zum Auflösen findet, in Flocken nieder, welche sich immer vermehren und zuletzt die ganze Flüssigkeit zum Gerinnen bringen.

Zu diesem Puncte angekommen, behandelt man den dicken Brei mit starkem Alkohol, welcher den Ueberschuss des angewandten Jods und das gebildete Jodbaryum auflöst und den doppelt-schwefelunterschwefelsauren Baryt als weisses krystallinisches Pulver zurücklässt. Man setzt die Waschungen fort, bis dieses Salz weder Jod noch Jodür enthält.

Das so erhaltene weisse Pulver ist in Wasser sehr löslich, man löst es in einer geringen Menge davon, filtrirt, und bei freiwilliger Verdunstung erhält man sehr schöne Krystalle von doppelt-schwefelunterschwefelsaurem Baryt. Diese Krystalle werden noch leichter erhalten, wenn man absoluten Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung giesst. Man sieht hier keine plötzliche Einwirkung, aber den andern Tag erhält man eine schöne Krystallisation.

Der doppelt-schwefelunterschwefelsaure Baryt hat einen bittern Geschmack, ist in Wasser sehr löslich, weniger in Alkohol, erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft trocken und gelbt sich mit der Zeit in feuchter Luft.

Er wird nicht durch Salzsäure auf Art der unterschwefligsauren Salze zersetzt, Salpetersäure wirkt auf denselben ein, es entwickeln sich röthliche Dämpfe und Schwefel fällt in grosser Menge nieder.

Wirkt Chlor auf eine concentrirte Lösung ein, so entsteht Chlorschwefel, welcher zu Boden fällt; ist die Lösung aber sehr verdünnt, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelsäure. In dieser letzten Reaction haben wir ein leichtes und

um so mehr passendes Verfahren zur Analyse erhalten, als alle Resultate, welche sie liefert, sich gegenseitig controliren.

1) Wir lösten 1 Gr. Salz in 100 Gr. destillirtem Wasser und liessen durch diese Auflösung einen Chlorstrom bis zur Sättigung durchgehen; aller Schwefel war in Schwefelsäure verwandelt, und da sich alle Basis des Salzes mit einem Theile der gebildeten Säure verband, erhielten wir einen ersten Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der 0,589 Gr. wog.

Die filtrirte Flüssigkeit, mit salpetersaurem Baryt behandelt, gab eine neue Quantität von schwefelsaurem Baryt, welche 1,76 wog, d. i. ein dreimal grösseres Gewicht als das zuerst erhaltene, was beweist, dass das analysirte Salz auf 1 Aeq. Basis 4 Aeq. Schwefel enthält.

Da man auch auf eine directe Weise die Menge Sauerstoff, welche an diese 4 Aeq. Schwefel gebunden ist, bestimmen wollte, so entfernte man den Ueberschuss von Chlor aus der Flüssigkeit durch metallisches Quecksilber und goss in die so behandelte Flüssigkeit einen Ueberschuss von salpetersaurem Silber; der Niederschlag von Chlorsilber wog 5,175 Gr., was 7 Aeq. Sauerstoff entspricht.

Da zur Umbildung von 4 Aeq. Schwefel in Schwefelsäure 12 Aeq. Sauerstoff nöthig sind, so ist es gewiss, dass das analysirte Salz 5 Aeq. dieses Körpers enthält.

2) 1 Gr. Salz, auf dieselbe Art behandelt, gab:

schwefelsauren Baryt	0,58	Gr.
	1,76	—
Chlorsilber	5,11	—

Wenn man doppelt-schwefelunterschwefelsauren Baryt mit Vorsicht erhitzt, so verliert er ein wenig von seinem Gewicht, aber man kann nicht ganz das Wasser, das er enthält, verjagen, denn bei 80° verliert er schon schweflige Säure. Wenn man ihn in einem Tiegel erhitzt, so entwickelt sich Wasser, Schwefel und schweflige Säure und es bleibt ein Rückstand von reinem schwefelsaurem Baryt.

1 Gr. Salz gab 0,58 — 0,59 Gr. Rückstand; nimmt man an, dass das Salz wasserfrei sei, so müsste es 64,47 Gr. liefern; es enthält demnach Krystallisationswasser.

Man erhielt:	1)	2)	Mittel.	Verhältniss.
Baryt	38,65	38,06	38,355	1
Schwefel	32,40	32,28	32,340	4
Sauerstoff, Wasser	28,95	29,66	29,305	
	100,00	100,00	100,000.	

Es enthält daher 2 Aeq. Krystallisationswasser, denn die Formel $BaOS_4O_5, 2HO$ würde folgende Zahlen geben:

4 Aeq.	Schwefel	804,660	32,360
5 —	Sauerstoff	500,000	20,108
1 —	Baryt	956,880	38,482
2 —	Wasser	225,000	9,050
		2486,540	100,000.

Wir haben uns des doppelt-schwefelunterschwefelsauren Baryts bedient, um beinahe alle anderen Salze daraus darzustellen; wir haben das Eisen-, Zink-, Kupfer-, Kali- und Natronsalz erhalten, indem wir die Barytlösung durch die schwefelsauren Salze dieser Basen zersetzten. Man könnte noch viel mehr auf diese Art darstellen, denn fast alle Salze der neuen Säure sind löslich in Wasser. Man kann sie nur schön durch freiwillige Verdunstung darstellen, wenn man concentrirte Lösungen hat, oder indem man sie auf die nämliche Weise wie das Barytsalz fällt, denn ihre Lösungen verändern sich langsam an der Luft, sie zersetzen sich weit schneller, wenn man ihre Temperatur erhöht, und geben als Producte Schwefel, schweflige Säure und schwefelsaure Salze.

Um die neue Säure für sich darzustellen, haben wir die Methode, welcher sich schon Gay-Lussac und Welter zur Darstellung der Unterschwefelsäure bedienten, in Anwendung gebracht, indem wir nämlich das Barytsalz durch die Menge Schwefelsäure zersetzten, welche genau zur Fällung aller Basis nothwendig ist. Das hierzu nöthige Verhältniss ist ungefähr 24,67 Schwefelsäure von 66° auf 100 Gr. Salz. Der Versuch ist leicht zu machen; man muss nur Sorge tragen, die Säure mit dem Vierfachen ihres Gewichtes Wasser zu verdünnen und sie nur nach und nach auf das Barytsalz zu bringen, damit keine zu grosse Erhöhung der Temperatur, welche die Säure zersetzen könnte, entsteht.

Die neue Säure ist nicht viel zersetzbarer als die Säure von Gay-Lussac und Welter; es ist möglich, sie ziemlich weit zu concentriren. Sie ist ungefärbt, geruchlos, durchsichtig. Sie hat einen deutlich ausgesprochenen sauren Geschmack und röthet das Lakmuspapier stark. Ist sie mit Wasser verdünnt, so kann man die Lösung kochen, aber nach und nach concentrirt und zersetzt sie sich, Schwefel fällt nieder, schweflige Säure entwickelt sich und die Flüssigkeit erhält die Eigenschaft, Barytsalze zu fällen.

Die neue Säure, frei oder gebunden, wird nicht durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verändert. Die Salpetersäure dagegen wirkt heftig auf sie ein und fällt daraus Schwefel.

Gegen Metalllösungen verhält sie sich wie die Schwefelunterschwefelsäure, denn sie schlägt nicht die Zink-, Eisen- und Kupfersalze nieder. Sie schlägt Zinnchlorür und Quecksilberchlorid weiss nieder. Sie giebt mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul einen gelblichen Niederschlag; ist sie im Ueberschusse, so wird er schwarz. Der Niederschlag, welcher mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, ist anfangs weiss, wird nach einigen Augenblicken gelb und endlich schwarz.

Diese Charaktere, wenn sie mit den schon vorher genannten vereinigt werden, zeichnen die von uns erhaltene Säure vor allen anderen bis jetzt beschriebenen Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoffe aus.

Abgesehen von dem Interesse, welches die Bildung dieser neuen Säure der Reaction des Jods auf die unterschwefligsauren Salze giebt, bietet sie ein neues dar durch ihre Anwendung zur Bestimmung der verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Schwefels, eine Analyse, welche viele Schwierigkeiten in der praktischen Anwendung der Wissenschaft macht.

LXVI.

Ueber einen Zinkspath von Nertschinsk.

Von

F. v. KOBELL.

(Gel. Anz. der königl. baier. Acad. d. Wissenschaften. 1842.)

Bekanntlich kann man Zinkspath und Kieselgalmey auf nassem Wege leicht unterscheiden, aber auch vor dem Löthrohre zeigt sich ein Unterschied, wenn man beide mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet und glüht. Der Zinkspath nämlich verhält sich wie Zinkoxyd und nimmt, wie dieses, eine deutliche grüne Farbe an, der Kieselgalmey aber nimmt eine blaue Farbe an, welche nur durch einzelne grünliche Stellen unterbrochen ist. Diese Reaction rührt offenbar von seinem Gehalte an Kieselerde her, denn sie zeigt sich auch bei ganz thonerdefreien Varietäten. Im Kieselgalmey ist daher der Zinkgehalt vor dem Löthrohre vorzüglich durch den Beschlag der Kohle erkennbar, wenn man die Probe mit Soda gehörig glüht und dann in die Nähe des Beschlages einen Tropfen Kobaltauflösung fallen lässt und die beschlagenen Stellen zum Glühen erhitzt. Man erkennt dann den Beschlag leicht als von Zinkoxyd herrührend, indem er, so behandelt, beim Erkalten grünliche Flecken zeigt, wie ich zuerst in meinen mineralogischen Tafeln hierauf aufmerksam gemacht habe.

Bei einer solchen Untersuchung mit mehreren Galmeyarten fiel mir das Verhalten eines Zinkspaths von Nertschinsk auf, indem dieser durch die graue Farbe, welche er beim Erhitzen annimmt, einen Eisengehalt verrieth, welcher das Erscheinen der grünen Farbe mit Kobalt hinderte. Ich stellte daher eine Analyse damit an und wählte dazu ausgezeichnet reine Stücke, welche mit lichter gelber Farbe durchscheinend waren.

Als die salzsaure Auflösung durch Abdampfen in die Enge gebracht wurde, zeigten sich glänzende nadelförmige Krystalle von Chlorblei. Sie wurden in Wasser wieder aufgelöst, Schwefelwasserstoff durch die Auflösung geleitet und das Schwefelblei abgesondert. Es verrieth vor dem Löthrohre durch den braunrothen Beschlag, der sich neben dem des Bleioxyds zeigte, Spuren von Cadmium.

Die Auflösung wurde weiter eingedampft, das Eisenoxydul durch Salpetersäure auf's Maximum oxydirt und dann mit kohlensaurem Baryt gefällt. Der überschüssige Baryt wurde mit Schwefelsäure abgeschieden, filtrirt und das Zinkoxyd mit kohlensaurem Kali in der Wärme gefällt. Die weiteren Bestimmungen waren die gewöhnlichen. Vorläufige Versuche hatten schon gezeigt, dass von Kalk- und Talkerde nur unbedeutende Spuren vorhanden waren.

Auf diese Weise wurde erhalten:

kohlensaures	Zinkoxyd	96,00
—	Eisenoxydul	2,03
—	Bleioxyd	1,12
		99,15.

Um mich zu überzeugen, dass der Bleigehalt nicht zufällig von eingemengtem Bleiglanz herrühre, wiederholte ich die Probe hierauf mit ganz durchscheinenden Stücken von blasser Schwefelfarbe.

Ich löste sie in Salpetersäure auf, versetzte die Auflösung mit Aetzammoniak bis zur Fällung und fügte dann Schwefelsäure zu. Dadurch wurde der anfangs entstehende Niederschlag bis auf das schwefelsaure Bleioxyd aufgelöst, welches letztere vor dem Löthrohre leicht zu reduciren war.

Es ist eigenthümlich, dass in der Classe der vicarirenden Mischungstheile, wozu sie gehören, Bleioxyd und Zinkoxyd nur selten zusammen vorkommen. Kersten allein hat in dem Bleispathe von Monte Poni in Sardinien einen Gehalt von kohlensaurem Zinkoxyd aufgefunden; der Galmey von Nertschinsk giebt das entgegenstehende Beispiel von einem bleihaltigen Zinkspath. Vielleicht findet man noch mehrere und an Bleioxyd reichere dergleichen Zinkerze, wenn man darauf achtet. Die Untersuchung ist leicht, wenn die salpetersaure Auflösung mit Aetzammoniak gefällt, der Niederschlag mit Schwefelsäure wieder aufgelöst und der Rückstand mit Soda vor dem Löthrohre behandelt wird.

LXVII.

Ueber einen Meerschaum von Theben in Griechenland.

Von

F. v. KOBELL.

(Gel. Anz. der königl. baier. Acad. der Wissensch. 1842.)

Durch Hrn. Director v. Gärtner erhielt ich vor einiger Zeit ein problematisches Mineral von Theben, welches ich einer nähern Untersuchung unterwarf. Es ist von einer gelblichrothen, mit etwas Grau gemischten Farbe, unebenem groberdigem Bruche, matt, auf dem Striche glänzend und saugt begierig Wasser ein.

Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, färbt sich graulichschwarz und reagirt auf die Magnetnadel. Von Säuren wird es zersetzt und scheidet gallertartige Kieselerde aus, ohne eine vollkommene Gallerte zu geben.

Das Resultat der Analyse war:

Kieselerde	48,00
Eisenoxyd, mit einer Spur von Thonerde	12,40
Talkerde	20,06
Wasser	19,60
	100,06.

Eine besondere Untersuchung erwies, dass nur eine sehr geringe Quantität des Eisens als Oxydul darin enthalten sei.

Man könnte dieses Mineral als eine besondere Species ansehen, wollte man ein Eisenoxydsilicat darin annehmen; ich bin aber der Meinung, dass der grösste Theil des Eisenoxyds als solches oder als Eisenoxydhydrat nur beigemengt sei, wofür auch das Vorkommen eingewachsener Partien von Eisenocker sprechen dürfte.

Abstrahirt man also vom Eisenoxyd, so ergiebt sich ein Talkerdesilicat von der Formel $MgSi_3$ und dazu eine Quantität von 2 Mischungsgew. Wasser, wenn von letzterem ein Theil, wie es unzweifelhaft ist, theils dem Eisenoxyd angehört, theils als hygroskopisch betrachtet werden muss.

Die Formel $MgSi_3 + 2$ aq. ist aber die des Meerschaumes, wie solcher nach den Analysen von Berthier und Döbereiner zusammengesetzt ist. In der neuern Zeit hat jedoch Lych-

nell die Formel $MgSi_3 + aq.$ dafür aufgestellt, indem er das Mineral vor der Analyse, um es von hygroskopischem Wasser zu befreien, über Schwefelsäure im luftleeren Raume trocknete. Ich muss bemerken, dass bei Mineralien, welche ihr Wasser leicht abgeben, diese Art, das hygroskopische Wasser zu entfernen, nicht wohl mit Sicherheit angewandt werden kann, und es ist meines Wissens schon vor längerer Zeit durch Hofrath Vogel gezeigt worden, dass auf demselben Wege der Kupfervitriol entfärbt werden kann.

Wenn man aber die Charakteristik des blauen Kupfervitriols geben will, so würde man mit Unrecht für diesen Zweck denjenigen analysiren, welchem auf irgend eine Art 2 oder mehr Mischungsgewichte Wasser entzogen wurden, also auch nicht den unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure weiss gemachten, und deshalb bin ich der Ansicht, dass die ältere Formel des Meerschaumes, welche mit den directen Angaben der Analysen meistens genau übereinstimmt, vor der von Lychnell aufgestellten den Vorzug verdiene.

Der Meerschaum von Theben enthält kleine rundliche Geschiebe verschiedener Gesteine eingemengt und soll, frisch aus der Grube genommen, weich und plastisch sein.

LXVIII.

Ueber die Krystallisation des Ammoniakbrechweinsteines.

Von

F. v. KOBELL.

(Gel. Anz. d. k. baier. Acad. d. Wissensch. 1849.)

Hr. Dr. Buchner übergab mir vor einiger Zeit Krystalle eines weinsauren Antimonoxyd-Ammoniaks, welches derselbe gegenwärtig analysirt und von welchem er glaubt, dass es dem Kalibrechweinstein analog zusammengesetzt sei. Diese Krystalle gehören zum rhombischen Systeme und sind deshalb merkwürdig, weil sie einen ausgezeichnet hemiëdrischen Charakter haben, wovon im rhombischen System

ausser am Bittersalz und weinsauren Kali kein ähnliches Beispiel bekannt ist.

Die meisten dieser Krystalle bestehen aus einer Combination zweier Rhombenpyramiden mit der basischen Fläche, nach welcher vollkommene Spaltbarkeit stattfindet.

Mit ziemlicher Genauigkeit konnte die Neigung der Pyramidenflächen zur basischen Fläche, annähernd die ebenen Winkel der Basis gemessen werden. Mit diesen Daten berechnen sich die Winkel der einen Pyramide P, welche man als die vorherrschende zur Stammform wählen kann, wie folgt:

$$\left.\begin{matrix}103^\circ\ 42' \\ 108^\circ\ 57'\ 4''\end{matrix}\right\} \text{Scheitelkantenwinkel,}$$

116° Randkantenwinkel.

$a : b : c = 1{,}0965 : 1 : 0{,}9407.$

Bei der zweiten Pyramide ergab sich der Werth von $a = 1{,}9897$, aus dem Neigungswinkel der Flächen zu P berechnet, wobei wegen Kleinheit und Unebenheit der Flächen die Messung zwischen $166\frac{1}{2}$ und 167° schwankte. Setzt man diese Pyramide $= 1\frac{1}{5}$ P, so wird die Tangente $a = 1{,}9737$, und berechnet man daraus die Neigung der Fläche zu P, so findet man $167^\circ 9'$, daher es sehr wahrscheinlich ist, dass dieser Pyramide, welche untergeordnet erscheint, das Zeichen $1\frac{1}{5}$ P zukomme.

Die Pyramide P hat einen entschieden hemiëdrischen Charakter, weshalb die Krystalle tetraëderähnlich erscheinen, aber auch die Flächen von $1\frac{1}{5}$ P treten häufig nur zur Hälfte auf.

Bei einer Vergleichung dieser Krystalle mit den bekannten des Kalibrechweinsteines zeigt sich ein unverkennbarer Isomorphismus, und es lässt sich in diesem Falle wohl mit Sicherheit voraussagen, dass die Mischung beider eine analoge sein werde, wodurch ein neuer Aufschluss über das Vicariren von Kali und Ammoniak zu erwarten ist. Die Winkel beider Salze sind:

	Ammoniakbrechweinstein.	Kalibrechweinstein.	
P.	$103^\circ 42'$	$103^\circ\ 3'$	
Scheitelkantenwinkel	$108^\circ 57' 4''$	$108^\circ 10'$	Bernhardi.
Randkantenwinkel	116°	$116^\circ 14'$	
$1\frac{1}{5}$ P : P =	$162^\circ\ 9'$	$166^\circ 40'$	Brooke.

Ausserdem werden am Kalibrechweinstein von Soret noch die Flächen von ∞ P. mit den Winkeln von $86^\circ 40'$ und $93^\circ 20'$

angegeben. Ob von diesen Krystallographen am Kalibrechweinstein auch Hemiödrie beobachtet wurde, weiss ich nicht, da mir die Originalabhandlungen zur Vergleichung fehlen.

LXIX.

*Ueber das weinsteinsaure Antimonoxyd-Ammoniak (Ammoniak-Brechweinstein *)).*

Von

Dr. BUCHNER jun.

(Gel. Anz. der k. baier. Acad. d. Wissensch. 1842.)

Dieses dem gewöhnlichen oder Kalibrechweinstein analoge Doppelsalz wird erhalten, wenn saures weinsteinsaures Ammoniak in wässriger Auflösung mit Antimonoxyd digerirt wird, und seine Bildung bietet eins der schönsten Beispiele vom Uebergange des amorphen Zustandes eines Körpers in den krystallisirten dar. In der That tritt hier die Krystallisation nicht eher ein, als bis die Auflösung durch's Abdampfen eine solche Consistenz erlangt hat, dass sie beim Erkalten eine steife, durchsichtige Gallerte bildet. Mitten in derselben bilden sich nach und nach die ausgebildetsten Krystalle, welche Hr. Prof. v. Kobell näher zu bestimmen die Güte hatte.

Manchmal ereignet es sich, dass, wenn man aus der Gallerte mit einem Glasstabe die Krystalle herausnehmen will, durch diese Bewegung das Ganze wieder dünnflüssig wird und zugleich eine grosse Menge eines krystallinischen Pulvers sich ablagert. Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dass dieses Pulver dieselbe Zusammensetzung habe wie die ausgebildeten Krystalle.

Da Hr. Prof. v. Kobell durch die krystallographische Untersuchung zu dem interessanten Resultate gelangt ist, dass die Krystalle des Ammoniakbrechweinsteines dieselbe Form haben wie die des *Kalibrechweinsteines*, jener also mit diesem isomorph ist, so war ich begierig, durch die chemische Analyse bestätigen zu können, was durch die krystallographische Untersuchung bereits vorhergesagt wurde, nämlich, dass der

*) Vgl. d. Journ. XXVII. 347.

Ammoniakbrechweinstein auch eine dem Kalisalze analoge Zusammensetzung besitze.

Dieses ist auch wirklich der Fall; der Ammoniakbrechweinstein besteht aus 1 Aeq. Antimonoxyd, 1 Aeq. Ammoniumoxyd, 2 Aeq. Weinsteinsäure und 2 Aeq. Krystallwasser, oder mit anderen Worten, er hat dieselbe Zusammensetzung wie der gewöhnliche Brechweinstein, nur ist in ihm das Kali durch 1 Aeq. Ammoniumoxyd (Ammoniak und Wasser) ersetzt.

Das Ammoniaksalz wird an der Luft auch trübe und porcellanartig, wie das Kalisalz, nur verliert es sein Krystallwasser langsamer und schwieriger.

Der Ammoniakbrechweinstein verdient die Aufmerksamkeit der Aerzte; er löst sich in Wasser viel leichter auf als das Kalisalz und hat, wie die Versuche bereits gelehrt, eine energische Wirkung auf den menschlichen und thierischen Organismus.

Ich beschäftige mich jetzt mit dem Studium mehrerer anderer weinsteinsaurer Doppelsalze, welche bis jetzt wenig oder gar nicht gekannt waren. Das weinsteinsaure Antimonoxyd-Natron will nicht deutlich krystallisiren, sondern bildet mehr eine salzige krümliche Masse. Das weinsteinsaure Antimonoxyd-Lithion oder der Lithionbrechweinstein bildet eine durchsichtige Gallerte, in welcher erst nach langer Zeit einige kleine prismatische Krystalle zum Vorschein kommen. Das weinsteinsaure Wismuthoxyd-Kali erhält man als eine weisse krystallinische Kruste; völlig amorph sind das weinsteinsaure Eisenoxyd-Ammoniak, das weinsteinsaure Chromoxyd-Ammoniak und das weinsteinsaure Thonerde-Ammoniak.

LXX.

Voltaït und Periklas, zwei neue Mineralien.

In den *Gel. Anzeigen der königl. baier. Acad. der Wissenschaften vom 2. März d. J.* macht Hr. Prof. Dr. v. Kobell Mittheilungen über einige mineralogische und chemische Abhandlungen des Hrn. Prof. Scacchi in Neapel, welche im ersten Theile der *Memorie mineralogiche etc.* des Verf. enthalten sind.

Die eine dieser Abhandlungen betrifft ein neues Mineral aus der Solfatara von Pozzuoli, welches der Verf. *Voltaït* nennt. Es findet sich in schwarzen glänzenden undurchsichtigen Krystallen, welche zum tesseralen Systeme gehören. Der Bruch ist unregelmässig und fettglänzend, das Pulver graulich-grün. Die Krystalle lösen sich in Wasser auf und die Auflösung reagirt auf Schwefelsäure, Eisenoxydul, Eisenoxyd und etwas Thonerde. Vor dem Löthrohre im Kolben erhält man schwefelsäurehaltiges Wasser und rothes Eisenoxyd als Rückstand. Die Formen der Krystalle sind das Octaëder, der Würfel und das Rhombendodekaëder. Eine quantitative Analyse konnte nicht angestellt werden, und der Verf. ist geneigt, den Voltaït für einen Eisenalaun zu halten.

Ein anderes neues Mineral, der *Periklas*, ist der Gegenstand einer zweiten Abhandlung. Dieses Mineral findet sich auf dem Monte Somma und ist eins der interessantesten, welche in neuerer Zeit entdeckt worden sind.

Der Periklas krystallisirt in regelmässigen Octaëdern und zeigt höchst vollkommene Spaltbarkeit nach den Flächen des Würfels. Er ist glasartig, durchsichtig, dunkelgrün, hat ungefähr die Härte des Feldspaths und ein spec. Gewicht von 3,75. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, wird als Pulver in Säuren vollständig aufgelöst, widersteht aber der Auflösung in ganzen Stücken. Wesentlich besteht dieses Mineral nur aus Talkerde. Die Analyse gab:

Talkerde	89,04
Eisenoxydul	8,56
Verlust	2,40
	100,00.

Den Verlust glaubt der Verf. durch Talkerde decken zu dürfen und hält es für wahrscheinlich, dass die Mischung 91 Talkerde und 9 Eisenoxydul sei, letzteres, als isomorph mit der Talkerde, nicht in bestimmtem Verhältnisse.

Es konnte bei der Analyse keine Spur von Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Manganoxyd oder ein Alkali gefunden werden, eben so wenig Chlor, Fluor und Schwefelsäure. Auch beim Glühen erleidet das Mineral keinen merklichen Gewichtsverlust. Die salzsaure Auflösung giebt mit Ammoniak einen grünlichen Niederschlag.

Der Analyse nach zu urtheilen, scheint das Mineral wesentlich wirklich nichts als Talkerde zu enthalten und bildet so ein merkwürdiges Analogon zum Corund, in sofern es eine für sich krystallisirte Erde darstellt. Man erhält dadurch einen interessanten Beitrag zur Erkenntniss der Krystallisation der Basen von 1 At. Sauerstoff.

Eine dritte Abhandlung berichtet über den krystallisirten Eisenglanz und das Magneteisenerz vom Vesuv.

Die Combinationen der beschriebenen Eisenglanzkrystalle sind bekannt; nach den von dem Verf. angestellten Winkelmessungen ergiebt sich der Scheitelkantenwinkel des primitiven Rhomboëders zu 86° 5′, also vollkommen übereinstimmend mit dem Winkel des Corunds.

Eine interessante Verwachsung ist die an mehreren Krystallen zu beobachtende, dass dergleichen Rhomboëder in der Art zu einem Octaëder sich vereinigen, dass ihre ausgedehnten basischen Flächen die Octaëderflächen bilden. Der Verf. bemerkt, dass diese Verwachsung gegen die gewöhnlichen Gesetze der Krystallisation sei, da sie einen Winkel der Axen von 70° 32′ voraussetzt und folglich die Verbindungsfläche gegen die Axe unter 35° 16′ geneigt sei, welche Fläche gesetzmässig nicht in der Krystallreihe des Eisenglanzes vorkommen kann. Es wird dieses ausführlich abgehandelt, doch dürfte aufmerksam zu machen sein, ob diese Krystalle nicht vielleicht ursprünglich Magneteisenerz waren und sich allmählig in Rotheisenerz umgewandelt haben, wie solches vom Martit, der bekanntlich auch in Octaëdern krystallisirt, wahrscheinlich ist.

Vom Magneteisenerz wird eine Combination des Octaëders und Rhombendodekaëders mit einem Pyramidenoctaëder, Trapezoëder und Hexakisoctaëder beschrieben. Die letzteren Gestalten wurden durch Messung bestimmt. Das Trapezoëder ist die bereits bekannte Varietät, wo die Winkel an den längeren Kanten = 144° 54′ 11″ und an den kürzeren = 129° 31′ 16″.

Das Triakisoctaëder, mit Winkeln an den längeren Kanten = 134° 1′ und an den kürzeren = 158° 46′, ist eine neue Varietät, welcher das Naumann'sche Zeichen $^5/_3O$ zukommt. Man kennt also jetzt 8 Varietäten dieser Form.

Das Hexakisoctaëder ist $5O\frac{5}{3}$, eine Varietät, welche schon von Mohs am Magneteisenerz beobachtet worden ist.

Endlich theilt der Verfasser noch chemische Berechnungen mit über den Topas und die natürlichen fluorhaltigen Phosphate. Er geht dabei von der Ansicht aus, dass die Flussäure im Topas als Kieselflusssäure enthalten sei und in den Phosphaten als Fluorphosphor. Diese Ansicht verdient alle Aufmerksamkeit, sie aber mit einiger Sicherheit anzuwenden, setzt voraus, dass die chemisch dargestellten Verbindungen ähnlicher Art genauer studirt werden, als es bis jetzt der Fall war.

LXXI.

Krystallographische Beobachtungen.

Von

F. v. KOBELL.

(Gel. Anz. d. k. baier. Acad. d. Wissensch. 1843.)

Ueber die Krystallisation einer Verbindung von Harnzucker und Chlornatrium.

Ich habe Krystalle dieser Verbindung von Hrn. Baron von Bibra zugeschickt erhalten. Aehnliche, welche mir Hr. Prof. Buchner gab, habe ich schon früher einmal bestimmt. Es waren hexagonale Pyramiden von 126° 30′ Randktw. und 126° 58′ Scheitlktw. mit einer deutlichen Neigung zur Hemiëdrie, da die eine Hälfte der Pyramiden immer mehr ausgebildet war als die andere. Die zuletzt erhaltenen Krystalle bestätigen diese Hemiëdrie, da sich noch ein Rhomboëder daran findet. Die Neigung des neuen Rhomboëders, welches den Scheitel von den früher bekannten von den Flächen aus zuspitzt, wurde zu diesen Flächen annähernd 161° 30′ gefunden. Daraus bestimmt es sich zu $\frac{1}{2}$R. Weiter kommt auch das diagonale hexagonale Prisma an den Krystallen vor und die Zeichen der gewöhnlichen Combinationen sind:

R. — R. $\frac{1}{2}$ R. ∞ P2.

Die Winkel von R sind an

den Scheitlkt. . . . . = 78° 41′ 24″

an den Randkt. . . . . = 101° 8′ 36″,

die Winkel von $\frac{1}{2}$R sind an
den Schlikt. . . . . = 104° 50′
an den Randlit. . . . . = 75° 8′.

Ueber die Berechnung der Ableitungscoëfficienten tesseraler Krystalle für die Naumann'sche Bezeichnung.

Ich habe in meinem Buche „*Grundzüge der Mineralogie*" gezeigt, wie auf eine sehr einfache Weise die Kanten- und Flächenwinkel tesseraler Krystalle aus Formeln berechnet werden können, welche für die Gestalten des quadratischen, hexagonalen und rhombischen Systems aus der sphärischen Trigonometrie sich ergeben. Man kann sich derselben auch mit Vortheil zur Berechnung der Ableitungscoëfficienten bedienen, wie nachstehende Fälle erweisen.

1) Berechnung von m für die Triakisoctaëder mO. Gegeben der halbe Winkel an den längeren Kanten = a, gesucht tang. A = m.

$$\text{tang. A} = \frac{\text{tang. a. sin. } 45^\circ}{\text{R}}$$

Um den Neigungswinkel an den längeren Kanten = 2 a aus dem Coefficienten m des Zeichens zu finden, sucht man für m, als Tangente genommen, den zugehörigen Winkel A und hat dann

$$\text{cot. a} = \frac{\text{cot. A. sin. } 45^\circ}{\text{R}}.$$

2) Berechnung von m für die Trapezoëder m Om.

Gegeben der halbe Winkel an den längeren Kanten = a, gesucht m = tang. B.

$$\text{cos. B} = \text{cot. a}.$$

Umgekehrt dient zur Bestimmung des Winkels a aus m = tang. B.

$$\text{cot. a} = \text{cos. B}.$$

3) Berechnung von n für die Tetrakishexaëder ∞ On.

Gegeben der Winkel an den längeren Kanten C.

Es sei $v = \frac{C - 90^\circ}{2}$, so ist cot. v = n.

Umgekehrt findet sich C = 2 v + 90°, wenn zu n, als Cotangente, der zugehörige Winkel v aufgesucht wird.

4) Berechnung von m und n für die Hexakisoctaëder m On.

Gegeben die Winkel der mittleren und der kürzesten Kanten B und C. Es sei $a = \frac{1}{2} C$

$b = \frac{1}{2} B.$

Man berechne $\sin. A = \frac{R. \cos. a}{\sin. b}$, so ist

$\text{tang.} (A + 45°) = n.$

Um m zu finden, setzt man den berechneten Winkel $A + 45° = B'$, den halben Kantenwinkel $B = a$, so ist

$$\text{tang. } A' = \frac{\text{tang. a. sin. B}}{R} = m.$$

Um aus den Zeichen die Neigungswinkel an den mittleren Kanten B zu finden, so ist $\frac{1}{2} B = a$ und $m = \text{tang. } A.$

$n = \text{tang. } B'$

$$\text{und cot. } a = \frac{\text{cot. A. sin. B'}}{R}.$$

Um den Neigungswinkel an den kürzesten Kanten C zu finden, hat man zu n, als Tangente genommen, den zugehörigen Winkel aufzusuchen und davon 45° abzuziehen. Das Compl. des Restes $= A$ und der halbe Neigungswinkel $= b$ an den mittleren Kanten B, so ist

$$\cos. \frac{1}{2} C = \frac{\cos. A. \sin. b}{R}.$$

Für die hemiëdrischen Gestalten kann man nach den früher gegebenen Formeln die für die holoëdrischen Gestalten nothwendigen Daten und daraus nach dem Vorhergehenden die Ableitungscoëfficienten berechnen.

LXXII.

Ueber ein neues Zinksalz.

Von

F. v. KOBELL.

(Gel. Anz. d. k. bäier. Acad. d. Wissensch. 1843.)

Aus einer Auflösung von zinkhaltigem Kupfervitriol mit überschüssiger Säure, aus welcher durch kohlensaures Natron ein Theil der Basen gefällt worden war, bildeten sich durch längeres Stehenlassen etwas grünlich gefärbte Krystalle, welche ich, da ihre Form keinem bekannten Salze anzugehören schien, einer nähern Untersuchung unterwarf. Um sie möglichst rein darzustellen, versuchte ich ein Umkrystallisiren. Ich löste sie daher in heissem Wasser auf und erhielt nach einigen Tagen dieselben Krystalle, nur, wie ich es wünschte, farblos, durchsichtig und mit hinlänglich glatten Flächen, um sie mit dem Reflexionsgoniometer messen zu können. Sie gehören in das klinorhombische System und erscheinen gewöhnlich als Hendyoëder mit einem vordern Klinodoma, dessen Combinationskanten mit der Endfläche der Klinodiagonale parallel sind, ferner mit der klinodiagonalen Fläche und einem hintern Hemidoma, das obere Eck des Hendyoëders abstumpfend.

Ziemlich genau liess sich die Neigung der Endfläche p zu den anliegenden Flächen des Klinodoma's d messen und gab 155°.

Die Neigung der Seitenflächen m an der vordern Seitenkante gab 111°, die Neigung von p : m = 105½° — 106°.

Berechnet man mit diesen Winkeln und p : m = 106° das Hendyoëder und das Klinodoma d, als Endflächen eines Disphenoëders, so erhält letzteres so nahe das Zeichen $\overset{\infty}{B}2$, dass daraus die Neigung von p : m, als diejenige, welche am wenigsten sicher zu messen war, mit grosser Wahrscheinlichkeit zu 106° 14′ angenommen werden kann.

Die Neigung von p zum hintern Hemidoma q fand sich annähernd = 118°.

Ausser diesen Flächen kommen noch drei andere Klinodomen vor, wovon eins die unteren Randkanten mit parallelen

Combinationskanten abstumpft s, ein anderes die oberen Randkanten und das dritte das obere Eck zuschärft.

Das erstere konnte gemessen werden und gab $s : m = 139°$.

Es berechnet sich daraus das Zeichen $\overset{\infty}{3H^3/_2}$.

Die Dimensionen der Stammform ergeben sich

$$a : b : c = 0{,}3606 : 1 : 1{,}4550$$
$$a = 70° 10' 17''.$$

Das Zeichen der öfters zu beobachtenden Combinationen ist $H \,.\, H2 \,.\, \overset{\infty}{\infty}H\infty \,.\, \overset{\infty}{3H^3/_2} \,.\, (\overset{\infty}{^5/_3}H\infty)$. Letztere Fläche ist vielleicht $(\overset{\infty}{3}H\infty)$.

Die Krystalle zeigen keine Spur von Spaltbarkeit und sind meistens in der Richtung der Hauptaxe verkürzt.

Sämmtliche Flächen sind glatt, nur p zeigt zuweilen einige Streifen nach der Klinodiagonale.

Vor dem Löthrohre schmelzen die Krystalle anfangs, entwickeln im Kolben viel schwefelsäurehaltiges Wasser und reagiren auf Zinkoxyd, ohne alkalische Reaction zu zeigen. Beim Glühen verliert das Salz 60 p. Ct. Wasser mit Schwefelsäure.

Bei der Analyse wurde das Zinkoxyd mit hydrothionsaurem Ammoniak gefällt a; der Niederschlag in Salzsäure aufgelöst, mit kohlensaurem Kali gefällt und wie bekannt weiter damit verfahren. Das Filtrat von a gab nach dem Abdampfen und Ausglühen des Rückstandes noch eine geringe Menge von Zinkvitriol.

Mit einer besondern Quantität wurde die Schwefelsäure bestimmt und mit salzsaurem Baryt gefällt. Das Wasser fand sich aus dem Verlust. So wurde in 100 Theilen erhalten:

		Sauerstoff.	
Schwefelsäure	39,66	23,74	6
Zinkoxyd	20,00	3,97	1
Wasser	40,34	35,82	9
	100,00		

Diese Mischung stimmt vollkommen mit der Formel $\dot{Zn}\,\ddot{S}_2 + 9\dot{H}$ überein. Das Salz ist also saures schwefelsaures Zinkoxyd mit 9 Mischungsgewichten Wasser.

Von den sauren schwefelsauren Salzen mit Basen von 1 Atom Sauerstoff hat man bisher nur das saure schwefelsaure Kali und Natron näher gekannt. Das erstere hat 2 Mischungsgewichte Wasser und soll rhombisch, nach Frankenheim mit 1 Mischungsgewicht Wasser isomorph mit $NaH_4\ddot{P}$ krystallisiren. Das letztere scheint mit verschiedenem Wassergehalte vorzukommen. Ein dergleichen bei Bereitung von Salpetersäure als Rückstand erhaltenes habe ich rhombisch krystallisirt gefunden. Da die Krystalle an der Luft schnell feucht werden und dann verwittern, so konnten einige Winkel mit dem Anlegegoniometer nur annähernd gemessen werden. Die meisten Krystalle waren Combinationen einer Pyramide mit dem zugehörigen Prisma und einem makrodiagonalen und brachydiagonalen Dom. Aus den Messungen ergiebt sich für P $a : b : c = 0{,}4991 : 1 : 0{,}7393$, daher die Scheitelkantenwinkel von $P = 135°\ 2'$ und $117°\ 46'$, der Randkantenwinkel 80°, die ebenen Winkel der Basis (Querschnitt des Prisma's) 107° und 73°. Die herrschende Combination ist $P . \infty P . {}^{2}P\infty$.

Das beschriebene Zinksalz ist in kaltem Wasser etwas schwer, in heissem leicht auflöslich. Beim Glühen wird es so zersetzt, dass mit dem Wasser 1 Mischungsgewicht Schwefelsäure fortgeht und das neutrale Salz zurückbleibt.

Die Krystalle dieses sauren schwefelsauren Zinkoxyds sind an der Luft unveränderlich.

LXXIII.

Gediegenes Gold vom Ural.

Hr. v. Humboldt überreichte der Pariser Academie eine sehr interessante Note des Hrn. v. Kokcharoff, Officier beim kais. russ. Bergcorps, welcher die Expedition der HHrn. Murchison und Verneuil nach dem Ural begleitete. — Die grösste Masse des natürlichen gediegenen Goldes, welche man bisher am Ural gefunden hatte, betrug 10 Kilogr. (24 Pfd. russ. und 69 Solotnik, oder 10,113 Kgr.) Die am 7. Nov. 1842 gefundene Masse wiegt fast 4mal so viel.

36,017 Kgr. oder 2 Pud 7 Pfd. 92 Solotnik.

Die näheren Angaben dieses Fundes sind folgende:

Unter den goldführenden Alluvionen von Miask in dem südlichen Theile des Urals, am asiatischen Abhange, haben die Minen von Zarevo-Nicolaefsk und von Zarevo-Alexandrowsk schon mehr als 6500 Kgr. Gold geliefert. In dieser Alluvion wurde 1826 die grosse Stufe von 10 Kilogr. gefunden, und mehrere andere von 4 u. 6½ Kgr. wurden wenige Zolle unter dem Rasen aufgefunden. Seit 1837 schienen die Minen von Nicolaefsk und Alexandrowsk erschöpft und man suchte neue Fundorte in der Nachbarschaft, besonders längs des Baches Tachkou-Targanka. In diesen sumpfigen Ebenen reussirte man sehr gut und schon zu Anfang 1842 war das ganze Thal durchsucht, mit Ausnahme des einzigen Ortes, welcher durch die Gold-Waschwerke eingenommen war. Während des Sommers 1842 beschloss man, diese Werke zu zerstören; man fand darunter einen Sand von unermesslichem Reichthume und endlich in einer Ecke des Werkes selbst in einer Tiefe von 3 Metern die *monströse Stufe* von 36 Kgr. Sie befindet sich jetzt in der Petersburger Sammlung.

Zufolge der Nachrichten, welche Hr. v. Humboldt im dritten Theile seines *Examen critique de la Géographie du Nouveau-Continent, p. 330* giebt, ist die Goldmasse vom Ural von 1826 kleiner als die Stufe, welche 1502 in den Goldalluvionen von Haïty gefunden war, und namentlich kleiner als die, welche 1821 in den vereinigten Staaten in der Grafschaft von Anson (dem Alleghanygebirge in Nordcarolina) gefunden ist und von Köhler, Eleve der Freiberger Bergacademie, beschrieben wurde.

Die Stufe von Miask, vor 15 Jahren gefunden, wog 10,113 Kilogr., die von Anson 21,70 Kgr. und die von Haïty 1502 in der Goldwäsche von Rio-Hayna 14—15 Kgr.; diese zur Zeit der Conquista so berühmte Stufe fiel in's Meer bei demselben Schiffbruche, in welchem Bobadilla, Roldan und der kriegerische Cazike Guarionex umkamen.

Die im Nov. 1842 in einer auf Diorit ruhenden Alluvion gefundene Goldmasse übersteigt um mehr als das Doppelte das Gewicht des Grano de Oro von Haïty. — Die Goldausbeute in

Russland ist so enorm, dass sie im Jahre 1842 bis auf 16000 Kgr. (970 Pud = 15988 Kgr.) kommt, wovon Sibirien allein, im Osten des Ural, mehr als 7800 Kgr. (479 Pud = 7846 Kgr.) geliefert hat.

(Compt. rend. T. XVI. p. 81.)

Zu derselben Zeit, als die Nachricht von dieser ungeheuren Goldmasse sich verbreitete, wurde auch ein Gerücht aus Schlesien mitgetheilt, nach welchem in der Gegend von Goldberg, wo vor Zeiten ein nicht unergiebiger Goldbergbau betrieben worden ist, eine kleine Goldstufe von mehreren Ducaten Werth gefunden sein sollte. Die Stufe war von mehreren Sachverständigen untersucht, denen eine grosse Aehnlichkeit mit ihnen bekannten Siebenbürgischen Stufen auffiel. Später ergab sich in der That, dass die Stufe nebst anderen Mineralien entwendet worden, aber als scheinbar werthlos von den Dieben weggeworfen war, so dass die Hoffnung, in Schlesien eine unmittelbare Goldquelle zu haben, wiederum verschwand.

LXXIV.

Ueber eine neue Cyansäure-Verbindung.

Von

F. WÖHLER.

(Gött. Gel. Anz. 53. Stück. 1843.)

Dieser Körper wurde zufällig erhalten bei dem Versuche, Cyansäure durch Zersetzung von cyansaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäuregas darzustellen. Legt man das wohl getrocknete Salz in ein langes Rohr und leitet das durch Chlorcalcium getrocknete Gas darüber, so erhitzt es sich stark und es destillirt eine farblose Flüssigkeit ab, verschieden von der Cyansäure dadurch, dass sie sich nicht augenblicklich zersetzt, sondern in verschlossenen Gefässen Tage lang erhält. Erhitzt man das Salz in dem Gase, so entsteht diese Flüssigkeit nicht. Stets bildet sich zugleich viel Cyamelid (unlösliche Cyanursäure),

jene Darstellung als eine Wahrheit zu betrachten, und nahm daher Gelegenheit, zu versuchen, ob dieser Körper dehydrogenirt und in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden könne. Ich liess zu dem Ende auf einen Theil des in der kleinsten Menge Wassers aufgelösten Mannits oxyphorisches Platin und atmosphärische Luft und auf einen andern Theil desselben Bleihyperoxyd einwirken. Der Mannit wurde von beiden Agentien, von ersterem bei einer Temperatur von 40—50° C. und von letzterem bei 90 — 96° C. metamorphosirt, aber nicht in Zucker, sondern von jenem in eine gummiartige (gelbe, in Wasser, aber nicht in Alkohol auflösliche) Säure und von diesem in eine acetylartige Substanz, Kohlensäure, Ameisensäure und Gummi verwandelt.

Noch merkwürdiger als der Mannit verhält sich gegen oxyphorisches Platin das Glycerin. Vermengt man beide mit einander, so erfolgt fast augenblicklich eine fühl- und riechbare Reaction: das Gemenge erhitzt sich nämlich bedeutend, absorbirt aus der Luft eine grosse Menge Sauerstoffgas und haucht dabei einen eigenthümlich schwach säuerlich riechenden, das Lakmuspapier röthenden Dampf aus, der sich zwar leicht verdichtet, aber der Menge nach so wenig beträgt, dass er nicht aufgesammelt und untersucht werden kann. Nach beendigter Reaction findet man das mit dem Platin vermengte Glycerin in eine Säure verwandelt, die weder flüchtig noch krystallisirbar ist, sondern nach dem Verdampfen ihrer Auflösung in Wasser sirupartig erscheint, herb sauer schmeckt, in Alkohol löslich ist und die Eigenschaft hat, das in Salpetersäure aufgelöste Silberoxyd und Quecksilberoxydul zu reduciren, wenn sie damit erwärmt wird. Ich war anfangs geneigt, diese (Glycerin- oder Glyceryl-) Säure für Aepfelsäure oder Milchsäure zu halten, fand aber nachher, dass sie sich in ihrem Verhalten gegen basische Oxyde von beiden Säuren mehr oder weniger unterscheidet.

Da das Glycerin sich gegen Platin wie der Alkohol verhält und auch die Eigenschaft hat, mit der Schwefelsäure eine der Weinschwefelsäure ähnliche Verbindung zu bilden, so kann man es in dieser Beziehung als ein „Analogon des Alkohols oder des Amylols u. s. w. betrachten, und man darf, wenn es dieses ist, annehmen, dass es bei seiner Oxydation oder Säuerung

dünne gewogene Glaskugeln gefüllt, diese zugeschmolzen, gewogen und dann in einem verschlossenen Gefässe unter Wasser durch Schütteln zerbrochen.

Die empirische Formel für die Zusammensetzung dieses Körpers wäre demnach $= C_2\dot{N}O\dot{H} + \dot{H}Cl$. Der Verf. lässt es dahin gestellt sein, ob hierdurch seine wahre Zusammensetzungsweise ausgedrückt wird, da eine solche Verbindung einer Sauerstoffsäure mit einer Wasserstoffsäure bis jetzt ganz ohne Beispiel ist. Wahrscheinlicher sieht es aus, sie als eine Verbindung von Cyanchlorid mit 2 Atomen Wasser zu betrachten $= C_2\dot{N}Cl + 2\dot{H}$. Aber hiergegen spricht der Umstand, dass das Cyanchlorid für sich nicht die Eigenschaft hat, sich mit Wasser zu zersetzen, während sich diese Verbindung so momentan damit zersetzt. Auch erinnert ihr Geruch nicht im Entferntesten an den des Cyanchlorids.

Cyansaures Silberoxyd, mit trocknem Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, erhitzte sich stark und verwandelte sich in Schwefelsilber und in Cyamelid. — Es bleibt noch übrig, zu versuchen, ob mit Jod- und mit Brom-Wasserstoff analoge Verbindungen hervorgebracht werden können.

LXXV.

Merkwürdige chemische Metamorphose des Glycerins.

Von

J. W. DÖBEREINER.

Man kann das Glycerin und den Mannit durch Formeln ausdrücken, welche den Studirenden an die zuckerige Natur derselben und zugleich an die chemische Constitution des Rohr- und Traubenzuckers erinnern, wenn man bildlich ersteres als hydrogenirten Rohrzucker $C_6H_5O_5 + 2H = C_6H_7O_5$ und letztern als hydrogenirten Traubenzucker $C_6H_6O_6 + H = C_6H_7O_6$ darstellt.

Da der Mannit in dem Processe der von selbst erfolgenden Gährung des Runkelrüben- und Möhrensaftes in sehr grosser Menge erzeugt wird, so war ich eine Zeit lang geneigt,

jene Darstellung als eine Wahrheit zu betrachten, und nahm daher Gelegenheit, zu versuchen, ob dieser Körper dehydrogenirt und in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden könne. Ich liess zu dem Ende auf einen Theil des in der kleinsten Menge Wassers aufgelösten Mannits oxyphorisches Platin und atmosphärische Luft und auf einen andern Theil desselben Bleihyperoxyd einwirken. Der Mannit wurde von beiden Agentien, von ersterem bei einer Temperatur von 40—50° C. und von letzterem bei 90 — 96° C. metamorphosirt, aber nicht in Zucker, sondern von jenem in eine gummiartige (gelbe, in Wasser, aber nicht in Alkohol auflösliche) Säure und von diesem in eine acetylartige Substanz, Kohlensäure, Ameisensäure und Gummi verwandelt.

Noch merkwürdiger als der Mannit verhält sich gegen oxyphorisches Platin das Glycerin. Vermengt man beide mit einander, so erfolgt fast augenblicklich eine fühl- und riechbare Reaction: das Gemenge erhitzt sich nämlich bedeutend, absorbirt aus der Luft eine grosse Menge Sauerstoffgas und haucht dabei einen eigenthümlich schwach säuerlich riechenden, das Lakmuspapier röthenden Dampf aus, der sich zwar leicht verdichtet, aber der Menge nach so wenig beträgt, dass er nicht aufgesammelt und untersucht werden kann. Nach beendigter Reaction findet man das mit dem Platin vermengte Glycerin in eine Säure verwandelt, die weder flüchtig noch krystallisirbar ist, sondern nach dem Verdampfen ihrer Auflösung in Wasser sirupartig erscheint, herb sauer schmeckt, in Alkohol löslich ist und die Eigenschaft hat, das in Salpetersäure aufgelöste Silberoxyd und Quecksilberoxydul zu reduciren, wenn sie damit erwärmt wird. Ich war anfangs geneigt, diese (Glycerin- oder Glyceryl-) Säure für Aepfelsäure oder Milchsäure zu halten, fand aber nachher, dass sie sich in ihrem Verhalten gegen basische Oxyde von beiden Säuren mehr oder weniger unterscheidet.

Da das Glycerin sich gegen Platin wie der Alkohol verhält und auch die Eigenschaft hat, mit der Schwefelsäure eine der Weinschwefelsäure ähnliche Verbindung zu bilden, so kann man es in dieser Beziehung als ein „Analogon des Alkohols oder des Amylols u. s. w. betrachten, und man darf, wenn es dieses ist, annehmen, dass es bei seiner Oxydation oder Säuerung

(durch Platin), wie jede Alkoholart, 4 Aeq. Sauerstoff absorbiren und damit 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. $C_6H_4O_6$-Säure bilden werde, weil $C_6H_7O_5 + 4O = 3HO + C_6H_4O_6$ *).

Es fehlt mir in diesem Augenblicke die zur Prüfung dieser Ansicht und Fortsetzung der begonnenen Versuche erforderliche Menge Glycerins, und ich muss daher bitten, diese vorläufige Mittheilung nur als ein „*Prendre date*" der Franzosen zu betrachten.

NB. Unter oxyphorischem Platin verstehe ich nicht den Platinschwamm, sondern das früher unter dem Namen *Platinmohr* oder *Platinschwarz* bekannte Präparat, welches ich als einen Sauerstoffträger und als den kräftigsten Sauerstoffsauger erkannt habe.

LXXVI.

Ueber Galvanographie.

Von

F. v. KOBELL.

(Gel. Anz. d. königl. baier. Acad. d. Wissensch. 2. März 1843.)

Ich habe im vorigen Sommer Sr. Maj. dem Könige von Dänemark, als einem erhabenen Beförderer der Wissenschaft, meine Schrift „*die Galvanographie*" in geziemender Ehrfurcht zugesandt, und Sr. Maj. haben geruht, mir dagegen galvanographische Proben von Hrn. Hoffmann in Kopenhagen zustellen zu lassen, welche ich hiermit der königl. Academie vorzulegen die Ehre habe. Diese Proben sind theils kalligraphischer Art, theils Imitationen von Radirungen und Gravirungen, und geben einen Beweis, dass, wie solches nicht zu bezweifeln war, auch sehr feine Strichzeichnungen auf galvanographischem Wege ausgeführt werden können. Es ist zwar nicht zu läugnen, dass eine Strichzeichnung leichter und schneller radirt und geätzt, als galvanographisch zum Drucke hergestellt wer-

---

*) Eine solche Säure könnte als eine Verbindung von Ameisensäure C_2HO_3 und Essigsäure $C_4H_3O_3$ betrachtet werden, denn $C_2HO_3 + C_4H_3O_3 = C_6H_4O_6$.

den kann, indessen bietet das galvanographische Verfahren doch in Beziehung auf Freiheit und Weichheit der Behandlung mancherlei Vortheile dar; der Kupferstich dagegen mit der ihm eigenthümlichen Schärfe wird galvanographisch immer nur annähernd zu erreichen sein. Am schwierigsten sind kräftige Schattenpartien hervorzubringen, wozu übrigens das Einstauben solcher Stellen mit irgend einem Pulver (*semen Lycopodii*, Graphitpulver etc.) angewandt werden kann, wie ich solches bereits mehrfach gezeigt habe.

Die vorliegenden Proben sind von einem sehr geschickten Zeichner, Namens Kyhn, gefertigt, und Hr. Hoffmann hat dazu in einer kleinen Schrift ein Gemisch von Leinölfirniss und Mennig als Tinte empfohlen. Es ist aber weniger diese Tinte, als eine feine Feder und einige technische Fertigkeit, welche man dazu nothwendig hat, und fast jede Oelfarbe, namentlich Eisenroth, Mineralschwarz etc., lässt sich, mit Terpentinöl, Mohnöl etc. gehörig verdünnt, mit einer weichen lithographischen Feder eben so gut auftragen, wie denn auch eine Auflösung von Wachs in Copaivabalsam, mit irgend einer Farbe gemischt, hierzu dienen kann. (Es werden galvanographische Abdrücke einer nach letzterer Art angefertigten Zeichnung von Hrn. Rottmann jun. vorgezeigt.)

Ausserdem enthält obige Schrift, was die Manipulation des Galvanographirens, die Platten, auf welche man malt oder zeichnet, Apparat, Schliessung etc. betrifft, wesentlich nichts Anderes, als was ich schon im Jahre 1840 publicirt habe, oder was schon vorher aus der Galvanoplastik bekannt war. Ich würde diese Schrift daher nicht anzuführen haben, wäre mir nicht auf Befehl des Königs mit obigen Blättern ebenfalls ein Exemplar zugeschickt worden. Es ist übrigens dem Vorhergehenden nur noch beizufügen, dass Hr. Hoffmann darin meiner früheren Arbeiten mit keinem Worte erwähnt, und allenfalls, dass er zu glauben scheint, als hätte sich die Galvanographie mit der Galvanoplastik des Prof. Jacobi gleichsam schon von selbst verstanden.

Was das Letztere betrifft, so macht Prof. Jacobi in einem Bericht über die Galvanographie an die Petersburger Acade-

über Galvanographie (Kunst- u. Gewerbeblatt des polytechn. Vereins f. Baiern. 1842. Heft 8 u. 9. Dingler's polytechn. Journ. LXXXV. Heft 5 u. A. Folgendes: „Zum Versilbern gebrauche ich eine Auflösung von Chlorsilber in Kochsalzlösung u. s. w. Die Platte, welche versilbert werden soll, wird mit Leder und ungelöschtem Kalk geputzt, auch mit Lauge, Salzsäure u. s. w., und dann in die Flüssigkeit gelegt. In Zeit von 5—15 Minuten ist sie vollkommen versilbert. Man nimmt sie dann heraus, trocknet sie ab und reibt sie leicht mit Leder etc.“ E.

Literatur.

Fresenius, R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, so wie systemat. Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten und Gewerben häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger bearb. Mit Vorwort von J. Liebig. 2. verm. u. verb. Aufl. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. 1⅓ Thlr.

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, von J. Berzelius. 22. Jahrg. 3. Heft. Pflanzenchemie, Thierchemie u. Geologie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandl. 1843.

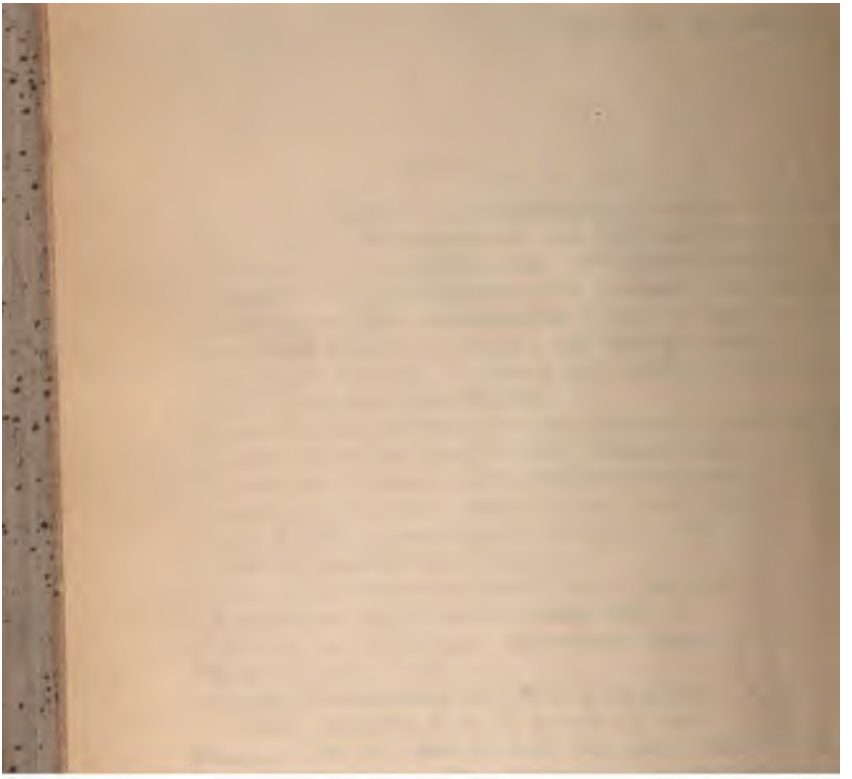
Handbuch der Pharmacie. Von Geiger. 5. Aufl., bearb. von J. Liebig. 8. Liefr. Heidelberg, C. F. Winter. 1842. (Die 9. u. letzte Lieferung erscheint binnen Kurzem.)

Pouillet's Lehrbuch der Physik. Von J. Müller. 5. u. 6. Liefr. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1843.

A. Duflos und A. Hirsch, ökonomische Chemie. 2. Thl. Breslau, F. Hirt. 1843.

Anleitung zur chemischen Untersuchung des Bodens. Vom Freiherrn v. Babo. Frankfurt a. M., L. Brönner. 1843.

Goeppert, H. R., über die chem. Gegengifte, zum Gebrauche für Aerzte, Wundärzte u. Pharmaceuten, so wie für academische Vorlesungen. 2. verb. und verm. Ausg. Nebst einer Tabelle. gr. 8. Breslau, Max u. Co. geh. ⅔ Thlr.

Ueber das Verhältniss der Physiologie zu den physikalischen Wissenschaften u. zur prakt. Medicin etc. Rede von R. Wagner. Göttingen, bei Vandenhoek u. Ruprecht. 1842.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.